

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Los rellenos de malla en la absorción de gases nitrosos

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Julio Tijero Miquel

DIRECTOR:

Ángel Romero González

Madrid, 2015

**LOS RELLENOS DE MALLA
EN LA ABSORCION DE GASES NITROSOS**

M E M O R I A

que para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas
presenta

JULIO TIJERO MIQUEL

CATEDRA DE QUÍMICA INDUSTRIAL
Madrid, 1976



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322345304

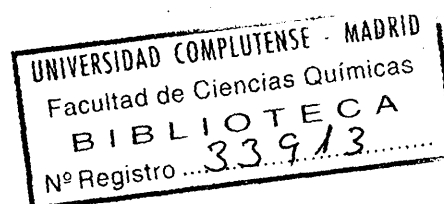
66.0

Tij

El presente trabajo ha sido realizado en los laboratorios de la Cátedra de Química Industrial, de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, por iniciativa y con la orientación de su titular, el Prof. Dr. D. Angel Vian Ortuño, y bajo la dirección del Prof. Dr. D. Angel Romero González, a quienes expreso mi más sincero y profundo agradecimiento.

Igualmente, deseo hacer llegar mi gratitud a la Dirección General de Investigación y Cooperación Científica por la ayuda económica recibida durante la realización de este trabajo.

Ciudad Universitaria, Madrid, enero 1976.



I N D I C E

CAPITULO I.- INTRODUCCION Y PLANTEAMIENTO

1.- INTRODUCCION Y PLANTEAMIENTO	1
--	---

CAPITULO II.- ABSORCION DE LOS OXIDOS DE NITROGENO

1.- ABSORCION DE LOS OXIDOS DE NITROGENO	9
2.1.- Constantes de equilibrio	10
2.2.- Calores de reacción	20
2.3.- Mecanismos y etapas controlantes	21
2.4.- Hidrólisis del tetróxido de dinitrógeno	36
2.5.- Oxidación del óxido nítrico	40

CAPITULO III.- CALCULO DEL NUMERO DE UNIDADES DE TRANSFERENCIA

1.- CALCULO DEL NUMERO DE UNIDADES DE TRANSFERENCIA	45
3.1.- Procedimiento de cálculo	49
3.2.- Limitaciones del método	53

CAPITULO IV.- PARTE EXPERIMENTAL

1.- PARTE EXPERIMENTAL	55
4.1.- Instalación experimental	55
4.1.1.- Generador de óxido nítrico	55
4.1.2.- Sistema de purificación de óxido nítrico	55
4.1.3.- Regulación y medida de los caudales de las corrientes gaseosas .	57

4.1.4.- Alimentación de líquido a la columna	59
4.1.5.- Regulación del grado de oxidación previa	59
4.1.6.- Columna de absorción	61
4.2.- Análisis de los gases nitrosos	64
4.2.1.- Fundamento del método	65
4.2.2.- Parámetros espectroscópicos	67
4.2.3.- Aparato de análisis y modus operandi	69
4.3.- Características del relleno	72
4.4.- Técnica de trabajo y condiciones operativas	74
4.5.- Variables operativas	77
4.6.- Régimen fluidodinámico. Puntos de carga e inundación	79

CAPITULO V.- RESULTADOS EXPERIMENTALES. INTERPRETACION Y DISCUSION

1.- RESULTADOS EXPERIMENTALES. INTERPRETACION Y DISCUSION	98
5.1.- Eficacia de los rellenos	98
5.1.1.- Variación de la eficacia con los caudales de gas	98
5.2.- Variación de la eficacia con la luz de malla de los rellenos	110
5.3.- Eficacia relativa	110
5.4.- Coeficientes globales volumétricos ...	129
5.4.1.- Variación de K_a con el caudal de líquido	130
5.5.- Influencia del relleno en el transcurso de la absorción	149
5.5.1.- Absorción de los óxidos superiores (NIV)	150
5.5.2.- Determinación de la velocidad de absorción	155
5.5.3.- Procedimiento de cálculo	159
5.5.4.- Interpretación de resultados ...	161

CAPITULO VI.- APLICACION INDUSTRIAL DE LOS RELLENOS
DE MALLA EN LA ABSORCION DE GASES NI-
TROSOS

1.- APLICACION INDUSTRIAL DE LOS RELLENOS DE MA- LLA EN LA ABSORCION DE GASES NITROSOS	177
---	-----

BIBLIOGRAFIA	182
--------------------	-----

APENDICE I.- TABLAS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

APENDICE II.- PROGRAMAS DE CALCULO

C A P I T U L O I

INTRODUCCION Y PLANTEAMIENTO

1.- INTRODUCCION Y PLANTEAMIENTO

Las columnas de relleno constituyen, como se sabe, uno de los recursos más frecuentes en Tecnología Química para llevar a cabo operaciones de transferencia de materia entre dos fases inmiscibles.

La gama de rellenos empleados para este fin es de muy diversos tipos. Desde los primitivos fragmentos irregulares de coque o de algunas rocas, que, si bien son muy económicos, tienen el inconveniente de formar lechos excesivamente compactos, con pequeña superficie específica, elevadas pérdidas de carga y bajos límites de inundación. Hasta los clásicos anillos Raschig -tubos de altura igual al diámetro- o modificaciones de los mismos, cual los de Lessing, que añaden al Raschig una pared en el plano meridiano, o los anillos de Pall, con perforaciones en la pared desviadas hacia el interior del cilindro. Hay también otros rellenos de geometría distinta a la anular. Así, los de montura de Berl o Intalox y los helicoidales de Fenske^{1,2}, cónicos.

En cuanto al material de construcción, los rellenos son asimismo, muy variados. Junto a los tradicionales rellenos cerámicos, en la actualidad se fabrican también en materiales plásticos y metálicos³, de fácil elaboración y mecanización, por lo general. Entre estos últimos, a los fines de la presente Memoria interesa destacar los constituidos en forma de tejido, tela o malla, más o menos tupido.

Así, por ejemplo, Stedman⁴ describe un relleno fabricado con tela metálica fina, formando troncos de cono, apilados verticalmente de modo que las bases mayor y menor estén en contacto con las correspondientes del inmediato superior ó inferior. Una variación del relleno de Stedman consiste en tetraedros de malla metálica en cuyas bases existen orificios para drenar el líquido y empaquetados en columnas de sección hexagonal.

Mc Mahon⁵ emplea un relleno de malla metálica, de 100 hilos por pulgada, cortada en cuadrados de 2/4 de pulgada y moldeados en forma de montura.

La eficacia de tales rellenos de malla metálica ha sido objeto de atención por parte de Bragg⁶ y de Morton⁷, que estudiaron el comportamiento del relleno de Stedman en destilación de mezclas binarias. En la misma línea trabajaron Forsythe⁸ y Fisher y Brower⁹, pero con el relleno de Mc Mahon.

Si bien todos los autores citados coinciden en destacar la elevada eficacia de los rellenos de malla, ninguno acomete la interpretación justificativa de tal comportamiento.

Desde hace años, en los laboratorios de la Cátedra de Química Industrial de la Universidad Complutense de Madrid se viene investigando el comportamiento del relleno de anillos de malla en operaciones de transferencia de materia.

Dentro de un amplio programa de trabajo, la escuela de Vian y colaboradores ha culminado ya el estudio de este tipo de relleno aplicado a la rectificación de mezclas binarias, Vian y Segura¹⁰, la absorción de gases en líquidos, Vian y Lladó¹¹, y la extracción líquido-líquido, Vian y Brusi¹². En la presente Memoria Doctoral se acomete el estudio de la absorción gaseosa con reacción química, tomando como referencia particular y concreta la absorción de óxidos de nitrógeno para obtener ácido nítrico.

Los resultados experimentales obtenidos hasta la fecha han permitido demostrar una vez otra vez que la eficacia de la operación con los anillos de malla resulta notablemente mayor que cuando se emplean anillos Raschig continuos.

La justificación dada inicialmente por Vian y Segura, confirmada después por la experimentación posterior, es la que sigue:

Cuando la columna opera con un caudal de líquido ligeramente superior a la velocidad mínima de mojado, la película del líquido se desliza de modo continuo sobre el relleno de malla, de acuerdo con su tensión superficial. El comportamiento, en este caso, es análogo al del anillo clásico de superficie continua.

Sin embargo, al aumentar la relación de caudales líquido/gas, antes de que se alcance el punto de carga llega un momento en que el líquido percola a través del relleno. Este fenómeno, denominado "régimen de goteo", conduce a una sensible disminución de la eficacia, ya que el contacto interfásico es deficiente.

Pero hay un segundo régimen de contacto, "de burbujeo", que se da cuando la velocidad ascendente del gas es suficiente para romper la película líquida, sin producir arrastre. El aporte de líquido permite que la película se regenere instantáneamente. En cierto modo, el relleno se comporta al mismo tiempo como tal relleno y como un plato perforado o de tamiz a través del cual burbujea el gas.

La luz de malla y la tensión superficial son las variables que determinan tanto la estabilidad y resistencia de la película líquida, como la presencia de fenómenos de capilaridad que puedan contribuir a la renovación de la superficie interfacial del líquido y a la mejor eficacia del relleno.

Vian y Segura engloban tales variables en un número adimensional, π , definido por:

$$\pi = L d \rho g / \gamma \quad (1.1)$$

donde:

L = Luz de malla del relleno (cm),

d = Diámetro del hilo (cm),

ρ = Densidad del líquido (g/cm^3),

γ = Tensión superficial (dinas/cm),

g = Aceleración de la gravedad (cm/seg^2),

La transición entre los dos regímenes citados, de goteo y de burbujeo, parece tener carácter instantáneo y corresponde a un valor del parámetro adimensional, $\pi = (2,5 \pm \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$.

El número adimensional π incluye implícitamente otras características físico-químicas del sistema, tales como la viscosidad y la difusividad del líquido, puesto que todos ellos son funciones de los parámetros moleculares que determinan la tensión superficial de una mezcla de sustancias líquidas.

Al difundirse el absorbato en el líquido se da un gradiente de concentración y, en consecuencia, un gradiente de tensión superficial a través de la película líquida, lo que provoca una turbulencia tendente a modificar la composición de la interfase.

La influencia que este fenómeno¹³, conocido como efecto de Marangoni, tiene en la transferencia de materia depende del signo de la variación de la tensión superficial respecto a la concentración, o bien, del gradiente de tensión superficial a través de la película líquida. Es decir, en régimen isotérmico se tiene:

$$\partial\gamma/\partial l = (\partial\gamma/\partial c) (\partial c/\partial l)_i \quad (1.2)$$

en que:

$(\partial\gamma/\partial l) =$ Gradiente de tensión superficial.

$(\partial\gamma/\partial c) =$ Variación de la tensión superficial con la concentración de soluto.

$(\partial c/\partial l)_i =$ Gradiente de concentración en la interfase.

El signo de $(\partial c/\partial l)_i$ depende del sentido en que tiene lugar la transferencia de materia. Es positivo cuando la transferencia es hacia el interior de la película y negativo cuando tiene lugar en sentido contrario.

El primer caso corresponde a la absorción, o bien, a la zona de enriquecimiento en la rectificación cuando la concentración se refiere al componente volátil. El segundo, a la desorción o a la zona de agotamiento en la rectificación.

Para procesos isotermos, el signo de $\partial\gamma/\partial l$, y por tanto, la dirección del flujo superficial depende del signo de $\partial\gamma/\partial c$.

Cuando al disolverse el soluto en el líquido disminuye la tensión superficial, la transferencia de materia hacia el exterior de la película líquida (desorción) tiende a conservar el área interfacial existente, mientras que la transferencia de materia hacia el interior de la película (absorción) tiende a su rotura y provoca una disminución en el área interfacial.

Si el aumento de la concentración de soluto en el seno del disolvente origina un aumento de la tensión superficial, los cambios que tienen lugar son los contrarios a los anteriores.

Tal vez donde este fenómeno se ponga de manifiesto de manera más significativa sea en la destilación de mez

clas azeotrópicas, en las proximidades del punto azeotrópico. Según sea el sentido de la transferencia de materia, la distribución uniforme del líquido sobre el relleno puede - quedar impedida por la formación de canales de líquido, dando origen a mojado irregular.

Igualmente, en la absorción, cuando el componente que se transfiere a la fase líquida es el de menor tensión superficial, se ha observado la formación de canales con - una disminución de la HTU proporcional a la fracción molar de la fuerza impulsora.

Norman y Binns¹⁴ proponen la siguiente expresión:

$$3q\mu/\rho g = 1,2 \cdot 10^{-6} - 1,76 \cdot 10^{-8} \gamma \cdot \Delta\gamma \quad (1.3)$$

donde:

q = Velocidad mínima de mojado ($\text{cm}^3/\text{seg} \cdot \text{cm}$).

μ = Viscosidad del líquido (pois.)

ρ = Densidad del líquido (g/cm^3).

g = Aceleración de la gravedad (cm/seg^2).

γ = Tensión superficial media de la fase líquida (dinas/cm).

$\Delta\gamma$ = Diferencia entre la tensión superficial media del líquido y la correspondiente a un líquido en equilibrio con el vapor (dinas/cm).

Es evidente que la correlación anterior no tiene una excesiva utilidad, pues no se conoce la dependencia general entre el área de relleno mojada y la velocidad mínima de mojado. No obstante, establece una relación entre las - propiedades físicas que afectan al área de relleno mojada en columnas de destilación y de absorción.

Estas variables tienen, sin duda, una influencia notablemente mayor en el caso de los rellenos de malla, pues to que al no extenderse la película líquida sobre un soporte continuo, su área mojada depende en gran medida de fenómenos de capilaridad.

Asimismo, a mejor humectación del relleno, se unen las turbulencias creadas por la diferencia de concentraciones entre sus dos caras que dan lugar a una renovación más efectiva de la interfase.

En definitiva, pues, y dentro de las directrices apuntadas, la presente Memoria recoge las investigaciones efectuadas al aplicar este nuevo tipo de relleno a la absorción de gases con reacción química. El sistema de reacción elegido es el de óxidos de nitrógeno-ácido nítrico que, como más adelante se detalla, responde a un mecanismo complejo de muy diversas reacciones elementales y etapas de difusión, en fase gaseosa y en fase líquida, cuyas cinéticas particulares dependen en cada momento de las condiciones de trabajo existentes y rigen, por tanto, el proceso global. El sistema, además, es de indudable interés industrial. Basta considerar la fabricación de ácido nítrico y la recuperación de vapores nitrosos -obtención de ácido sulfúrico por los métodos de cámaras y torres, procesos industriales que utilizan ácido nítrico como oxidante, etc.- y su correlato a efectos de contaminación.

A grandes rasgos, el objetivo último de la experimentación no es otro que determinar las características funcionales del relleno -la luz de malla, sobre todo- que mejor se adapte a las condiciones operativas de la columna, a fin de lograr en cada caso el contacto líquido-gas más favorable al mecanismo elemental que en ese momento sea el controlante. Para este fin, el programa experimental aborda, para las distintas luces de malla y en función de los caudales de gas y de líquido, el estudio del comportamiento del

relleno en cuanto a puntos de carga e inundación, pérdida de carga y eficacia del proceso global. Los resultados experimentales obtenidos con los diferentes anillos de malla se enjuician vis a vis con los correspondientes a los anillos Raschig normales.

C A P I T U L O I I

ABSORCION DE LOS OXIDOS DE NITROGENO

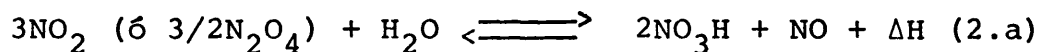
1.- ABSORCION DE LOS OXIDOS DE NITROGENO

Los óxidos de nitrógeno presentes en proporciones apreciables en los procesos industriales son:

NO	Oxido nítrico.
NO ₂	Peróxido de nitrógeno.
N ₂ O ₄	Tetróxido de dinitrógeno.

Junto a ellos existen siempre N₂O₃ y N₂O₅, que, según Verhoek y Daniels¹⁵ y Smith y Daniels¹⁶, se pueden considerar en equilibrio con NO y NO₂. Por otra parte, en las condiciones de operación sólo representan una pequeña fracción del conjunto total de los óxidos de nitrógeno.

La reacción global de la absorción puede expresarse según la ecuación química:



que transcurre tanto en fase gaseosa como en fase líquida, si bien esta última es la predominante.

Cuando la absorción de los óxidos de nitrógeno se efectúa en presencia de oxígeno, simultáneamente tiene lugar la oxidación del óxido nítrico a peróxido de nitrógeno, de fundamental importancia en el rendimiento de la absorción. Tal oxidación transcurre en mayor extensión en fase gaseosa, pero en determinadas condiciones la presencia de fase líquida parece tener una marcada influencia.

2.1.- Constantes de equilibrio

La constante de equilibrio de la reacción global de absorción viene dada por:

$$K_1 = P_{\text{NO}} \cdot (P_{\text{NO}_3\text{H}})^2 / (P_{\text{NO}_2})^3 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.1)$$

o bien

$$K'_1 = P_{\text{NO}} \cdot (a_{\text{NO}_3\text{H}})^2 / (P_{\text{NO}_2})^3 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.2)$$

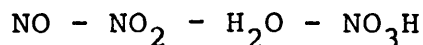
donde P y a son las presiones parciales y las actividades, respectivamente.

La constante de equilibrio global K_1 calculada por Brötz y Schnur¹⁷ a partir de las presiones de saturación del agua y del ácido nítrico, en función de la concentración y de la temperatura obtenidas experimentalmente por Taylor¹⁸, así como de las presiones del NO_2 y NO en equilibrio con el ácido nítrico a las concentraciones y temperaturas dadas, según datos de distintos autores, viene dada por:

$$\log K_1 = -7,35 + 2,64/T \quad (2.3)$$

en que:

$$K_1 = \text{Constante de equilibrio del sistema, } (\text{Kg/cm}^2)^{-1}$$



T = Temperatura absoluta, °K

Para temperaturas comprendidas entre 25°C y 50°C, el valor de K_1 de la expresión (2.3) está referido a la presión equivalente de NO_2 , y se considera, a efectos del cálculo de la constante, que todo el N_2O_4 presente se encuentra disociado,

$$\bar{P}_{\text{NO}_2} = P_{\text{NO}_2} + 2P_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

en la que:

\bar{P}_{NO_2} = Presión equivalente de NO_2 .

P_{NO_2} y $P_{\text{N}_2\text{O}_4}$ = Presión real de NO_2 y N_2O_4 , respectivamente.

La constante de equilibrio calculada por Forsythe¹⁹ y por Giaque y Kemp²⁰ a partir de datos termodinámicos se ajusta a la ecuación:

$$\log K_1 = -8,88 + 1900/T \quad (2.4)$$

donde K_1 es la constante de equilibrio, en $(\text{Kg}/\text{cm}^2)^{-1}$, referida a la presión real de NO_2 , por lo que su dependencia respecto a la temperatura es mayor que en la expresión precedente, ya que el equilibrio entre el NO_2 y el N_2O_4 es muy sensible a la temperatura.

Los datos de Chambers y Sherwood²¹ resumidos en la tabla 2.1 son unas cuatro veces mayores que los de Forsythe y Giaque.

TABLA 2.1

Constante de equilibrio, ata^{-1}

Temp ^a , °C	Chambers y Sherwood	Forsythe	Tereshchenko
15	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$5,17 \cdot 10^{-3}$	$5,56 \cdot 10^{-3}$
20	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$3,99 \cdot 10^{-3}$	$5,05 \cdot 10^{-3}$
25	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$3,13 \cdot 10^{-3}$	$4,60 \cdot 10^{-3}$
30	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,46 \cdot 10^{-3}$	$4,20 \cdot 10^{-3}$
35	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,95 \cdot 10^{-3}$	$3,85 \cdot 10^{-3}$

Los datos de equilibrio más actuales son los de Tereshchenko y col²², para concentraciones de ácido nítrico inferiores al 70% en peso, dadas por la ecuación:

$$\log K_1 = -4,71 + 707/T \quad (2.5)$$

Donde K_1 viene expresado en (ata^{-1}) . La desviación de los valores calculados según la ecuación 2.5 respecto a los datos experimentales es inferior a $\pm 0,5\%$, a temperaturas comprendidas entre 20 °C y 60 °C, e inferior a $\pm 1,5\%$, entre 60 °C y 70 °C.

Tanto K_1 como K_1' suelen expresarse por el producto de dos constantes, $K_2 \cdot K_3$ y $K_2 \cdot K_3'$, cuyo significado es de:

$$K_2 = P_{\text{NO}} / (P_{\text{NO}_2})^3 \quad (2.6)$$

$$K_3 = (P_{\text{NO}_3\text{H}})^2 / P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.7)$$

$$K'_3 = (a_{\text{NO}_3\text{H}})^2 / a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.8)$$

Aunque la presencia de algunos constituyentes gaseosos solubles en ácido nítrico, N_2O_4 , N_2O_3 y NO_2H , puede modificar las actividades del NO_3H o del agua, a concentraciones de ácido nítrico inferiores al 65% en peso en presencia de gases nitrosos con presiones parciales inferiores a 1 ata, las presiones parciales o las actividades de las disoluciones de ácido nítrico son sensiblemente iguales a las del sistema binario $\text{NO}_3\text{H}/\text{H}_2\text{O}$.

Así, pues, las constantes K_3 ó K'_3 están referidas a las presiones de vapor o a las actividades de una disolución del ácido nítrico son función de su concentración y de la temperatura.

Como la constante de equilibrio K_1 ó K'_1 depende únicamente de la temperatura, resulta:

$$K_1(T) = K_2 \cdot K_3(T, C_{\text{NO}_3\text{H}}) \quad (2.9)$$

por lo tanto, K_2 es función de la concentración y de la temperatura,

$$K_2 = P_{\text{NO}} / (P_{\text{NO}_2})^3 = f(T, C_{\text{NO}_3\text{H}}) \quad (2.10)$$

La expresión de K_2 como función de la concentración del ácido y de la temperatura es la más empleada en el cálculo y diseño de torres de absorción de gases nitrosos.

Theobald²³ obtiene una constante de equilibrio - que se ajusta a la ecuación:

$$\log K_2 = 21,98 - 0,1047 C_{\text{NO}_3\text{H}} - 0,0464 T \quad (2.11)$$

mientras que Tereshchenko y col.¹⁷ proponen:

$$\log K_2 = 2.188 \cdot 10^7 \cdot T^{-2,58} - 4,571 \cdot 10^2 \cdot T^{-1,424} \cdot C_{\text{NO}_3\text{H}} \quad (2.12)$$

para una concentración de ácido nítrico inferior al 62% en peso, y

$$\log K_2 = 14,55 - 3,6 \cdot 10^{-2} T - (3,67 - 5,56 \cdot 10^{-3} T) - \lg C_{\text{NO}_3\text{H}} \quad (2.13)$$

para concentraciones del 62 al 80% en peso, donde K_2 viene expresado en ata^{-2} y T en $^{\circ}\text{K}$.

La fig. 2.1 pone de manifiesto la dependencia de K_2 respecto a la concentración del ácido nítrico y la temperatura, según datos de diversas procedencias, recopilados por Hoftyzer y Kwanten²⁴.

Los valores de K_3 pueden calcularse a partir de la gráfica $P_{\text{NO}_3\text{H}}$ frente $P_{\text{H}_2\text{O}}$, en la que se han tomado como parámetros la temperatura y la concentración de ácido nítrico, según datos de Aunis y de Vandoni, publicados igualmente por Hoftyzer y Kwanten.

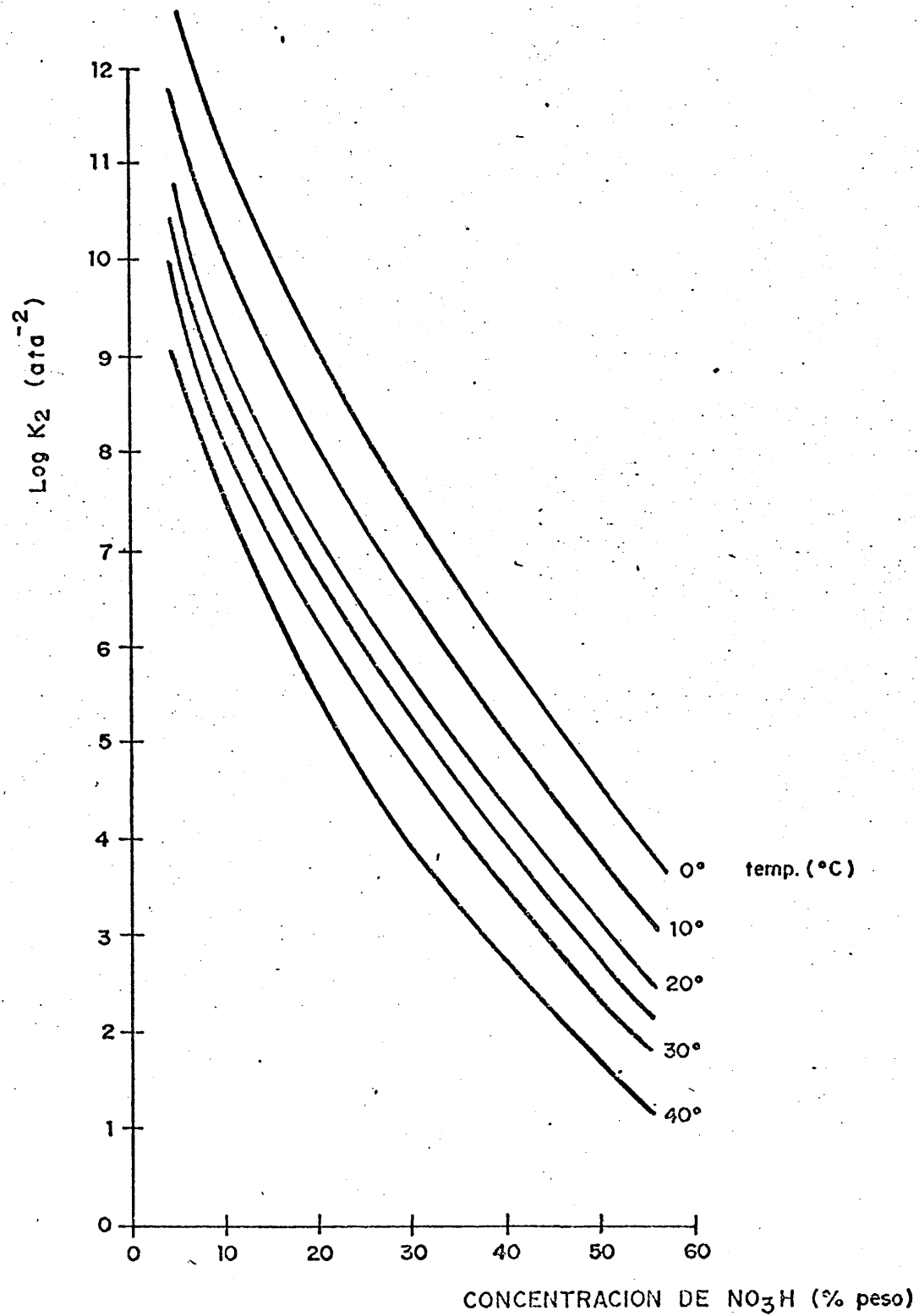


Fig.2.1.- Variación de K_2 frente a la concentración y la temperatura.

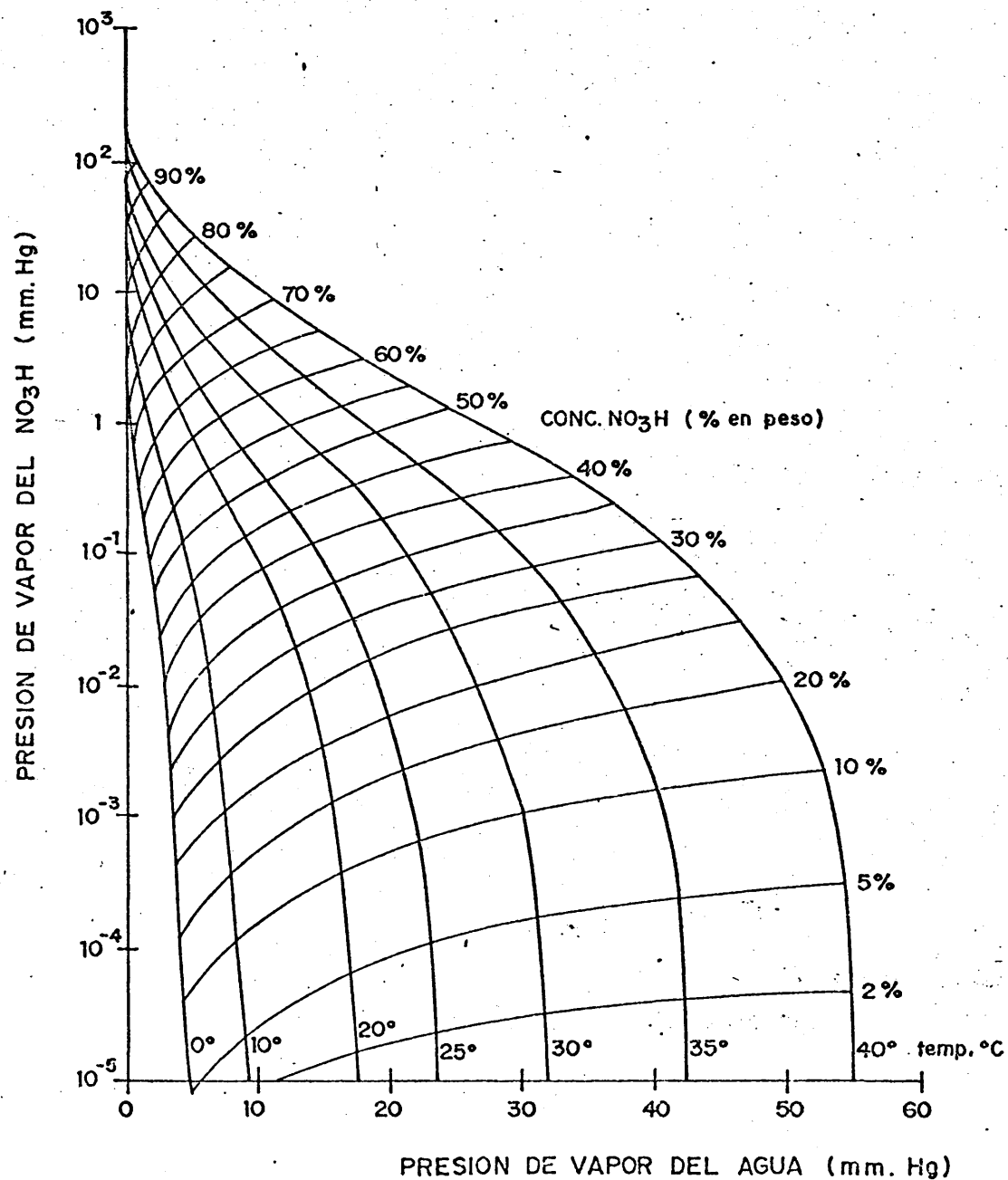


Fig.2.2.- Presiones de vapor del ácido nítrico y del agua en función de la concentración y de la temperatura.

En la fase gaseosa tiene lugar la reacción de dimerización del peróxido de nitrógeno:



Cabe considerar que el equilibrio entre ambos constituyentes se alcanza de forma instantánea. Así, pues, en fase gaseosa, los óxidos NO_2 y N_2O_4 se encuentran en la relación dada por su constante de equilibrio:

$$K_4 = P_{\text{N}_2\text{O}_4} / (P_{\text{NO}_2})^2 \quad (2.14)$$

El valor de K_4 viene dado por la expresión propuesta por Billet²⁵

$$\log K_4 = 2993/T - 9,226 \quad (2.15)$$

en la que K_4 viene expresado en ata^{-1} .

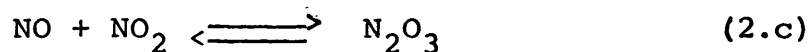
Pero los resultados de la ecuación de Billet para los intervalos de temperatura y presiones de los gases nitrosos son notablemente más bajos que los obtenidos experimentalmente por Verhoek y Daniels¹⁵ para la constante de disociación del N_2O_4 (inversa a la anterior)

Temperatura, °C	K_4 , ata
25	0,1426-0,7588 $C_{\text{N}_2\text{O}_4}$
35	0,3183-1,591 $C_{\text{N}_2\text{O}_4}$
45	0,6706-3,382 $C_{\text{N}_2\text{O}_4}$

en la que figura un término de corrección en función de $C_{N_2O_4}$, concentración de tetróxido de dinitrógeno, en moles/l, como si se encontrara totalmente dimerizado en la mezcla gaseosa. Pero dentro del entorno de presiones parciales de NO_2 de las instalaciones industriales, el término de corrección afectaría sólo a la tercera cifra significativa de la constante.

El tetróxido de dinitrógeno juega un importante papel en la absorción, como se pone de manifiesto más adelante al estudiar los mecanismos y etapas controlantes.

Simultáneamente a estas reacciones tiene lugar:



Al igual que en la dimerización del peróxido, se puede considerar que el equilibrio se alcanza instantáneamente.

La constante de equilibrio:

$$K_5 = P_{N_2O_3} / P_{NO_2} \cdot P_{NO} \quad (2.16)$$

viene dada por la expresión:

$$\log K_5 = -9,150 + 2980/T \quad (2.17)$$

ajustada a partir de los datos de Beattie y Bell²⁶, donde K_5 está expresado en ata^{-1} y T en °K.

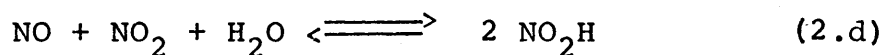
- 19 -

Los valores de la constante de disociación del N_2O_3 , inversa de la considerada, obtenidos por Verhoek y Daniel son:

<u>Temperatura, °C</u>	<u>$1/K_5$, ata</u>
25	$2.105-45,63 \text{ C}_{\text{N}_2\text{O}_3}$
35	$3.675-78,11 \text{ C}_{\text{N}_2\text{O}_3}$
45	$6.800-196.4 \text{ C}_{\text{N}_2\text{O}_3}$

El factor de corrección dependiente de la concentración de anhídrido nitroso $\text{C}_{\text{N}_2\text{O}_3}$, en moles/litro, considerado sin disociar, es despreciable en las condiciones de operación industrial.

Un equilibrio que puede tener importancia significativa en los sistemas industriales de absorción de ácido nítrico es el expresado por la reacción:



cuya constante:

$$K_6 = \frac{P_{\text{NO}_2\text{H}}^2}{P_{\text{NO}} \cdot P_{\text{NO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.18)$$

estudiada por distintos autores^{27, 28, 29, 30 y 31} puede expresarse, en función de la temperatura, por:

$$\log K_6 = -6.727 + 2050/T \quad (2.19)$$

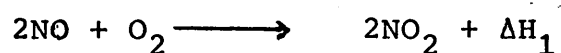
donde K_6 viene dado en ata^{-1} y T en $^{\circ}\text{K}$.

La reacción anterior es, en la mayor parte de los casos, la que determina las concentraciones de los gases ni trosos en las últimas zonas de los sistemas de absorción y, por tanto, la composición de los gases residuales cuya depu ración posterior puede venir impuesta por razones de conta minación

2.2.- Calores de reacción

Las entalpías a 25°C de las reacciones más im portantes en la formación del ácido nítrico son:

a.- Oxidación del óxido nítrico.



donde

$$\Delta H_1 = 13,86 \cdot 10^3 \text{ Kcal/mol Kg de NO}$$

b.- Formación del ácido nítrico.



Para la reacción heterogénea, el calor de absor ción-reacción, viene dado por:

$$\Delta H_2 = -11,08 \cdot 10^3 + 83,8 \cdot 10^{-3} (C_{\text{NO}_3\text{H}})^{5/2} \text{ Kcal/mol Kg de NO}_3\text{H}$$

y para la reacción homogénea en fase gaseosa, el calor de absorción-reacción es de:

$$\Delta H_2 = -8,60 \cdot 10^3 \text{ Kcal/mol Kg}$$

2.3.- Mecanismos y etapas controlantes

La absorción de gases nitrosos tiene lugar según un mecanismo complejo, en el que se yustaponen diversas reacciones y etapas difusionales.

Según los primeros trabajos publicados sobre el tema, Chambers y Sherwood²¹ investigan el efecto de la concentración de ácido nítrico y las velocidades de gas y de líquido, para una composición constante de gases nitrosos. La velocidad de absorción, de acuerdo con estos autores, es controlada por la difusión del NO_2 y de N_2O_4 a través de la película laminar de niebla y de gas hasta la interfase.

La velocidad de absorción viene dada por la expresión teórica:

$$\frac{d\text{NO}_x}{dt} = \frac{P \cdot D_{\text{NO}_2}}{RT p_B \cdot x} \left[\frac{2D_{\text{N}_2\text{O}_4}}{D_{\text{NO}_2}} \cdot P_{\text{N}_2\text{O}_4} + P_{\text{NO}_2} \right] \quad (2.20)$$

donde:

$\frac{d\text{NO}_x}{dt}$ = Velocidad de absorción, moles de NO_2 (considerado totalmente disociado) absorbidos por unidad de tiempo y superficie.

P = Presión total.

P_B = Presión parcial de los gases inertes.

P_{NO_2} y $P_{N_2O_4}$ = Presiones parciales del NO_2 y del N_2O_4 .

x = Espesor efectivo de la película laminar gaseosa.

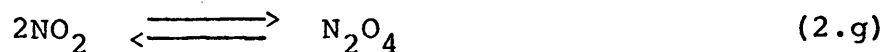
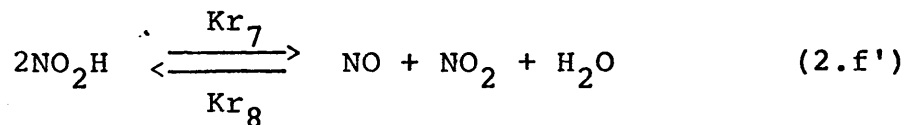
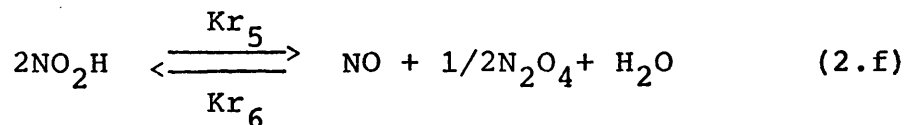
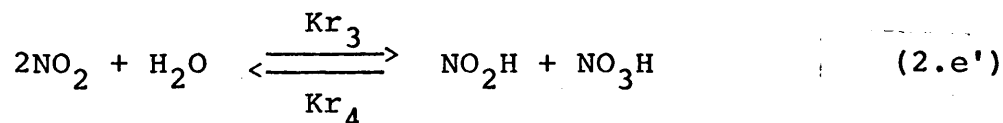
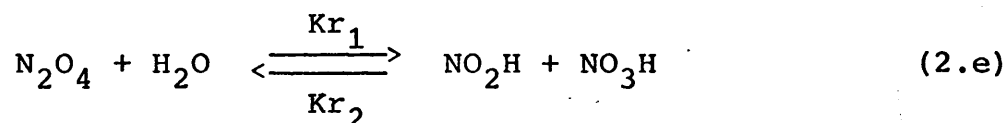
D_{NO_2} y $D_{N_2O_4}$ = Coeficientes de difusión del NO_2 y del N_2O_4 .

T = Temperatura absoluta.

R = Constante de los gases perfectos

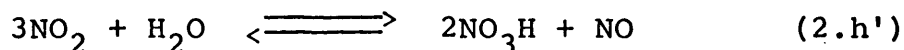
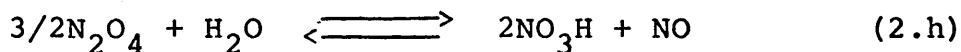
Asimismo, proponen que la velocidad de absorción es proporcional a la potencia 0,8 del número de Reynolds.

Abel y col.³² proponen las reacciones elementales para el sistema:



(Equilibrio instantáneo)

El conjunto de las reacciones (2.e), (2.f) y (2.e'), (2.f') conducen, respectivamente a:



Según Abel, la reacción (2.e) ó (2.e') es la más lenta y controla la velocidad de absorción en tanto que la (2.f) ó (2.f') es suficientemente rápida como para que pueda considerarse en equilibrio.

En esta misma línea, Dembichy y Prince³³ consideran que la cinética del proceso global tiene lugar según un sistema homogéneo, en el que la reacción (2.e) constituye la etapa controlante, de manera que, teniendo en cuenta su reversibilidad, resulta:

$$-d(\text{NO}_2)/dt = 3/2 \{ \text{Kr}_1 (\text{N}_2\text{O}_4) (\text{H}_2\text{O}) - \text{Kr}_2 (\text{NO}_3\text{H}) (\text{NO}_2\text{H}) \} \quad (2.21)$$

donde, Kr_1 y Kr_2 son las constantes de velocidad de reacción para las reacciones directa e inversa respectivamente; (NO_2) se refiere a la concentración de NO_2 y N_2O_4 , como si éste último estuviese totalmente disociado. Se introduce el factor 3/2 para tener en cuenta la formación de NO_2 debida a la descomposición del NO_2H , según (2.f) ó (2.f').

Supuesto que la reacción (2.f) alcanza el equilibrio:

$$\begin{aligned} (\text{NO}_2\text{H}) &= K_6 \{ (\text{NO}_2)^{1/2} (\text{NO})^{1/2} (\text{H}_2\text{O})^{1/2} = \\ &= K_6 (\text{N}_2\text{O}_4)^{1/2} (\text{NO})^{1/2} (\text{H}_2\text{O})^{1/2} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Combinando estas expresiones resulta:

$$-d(\text{NO}_2)/dt = K \{ (\text{N}_2\text{O}_4) - C(\text{N}_2\text{O}_4)^{1/2} (\text{NO})^{1/2} \} \quad (2.23)$$

donde $K = 3/2(Kr_1)(\text{H}_2\text{O})$ y C es una constante que depende de la concentración del ácido y se puede deducir a partir de las condiciones de equilibrio:

$$(\text{NO})_{\text{eq}}/(\text{N}_2\text{O}_4)_{\text{eq}}^{3/2} = 1/C^2 \quad (2.24)$$

o bien

$$(\text{NO})_{\text{eq}}/(\text{NO}_2)_{\text{eq}}^3 = 1/K_4^{3/2} \cdot C^2 \quad (2.25)$$

donde K_4 es la constante del equilibrio de dimerización del NO_2 .

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Caudle y Dembigh³⁴, según ensayos realizados en columnas de paredes mojadas y por Peters, Ross y Klein³⁵, en columna de campanas de burbujeo, quienes consideran que la reacción - (2.e) y (2.e'), así como el equilibrio (2.f) y (2.f') son consecutivas a aquellas.

La reacción (2.e) es más rápida que la (2.e'). Sin embargo, la concentración de N_2O_4 supone generalmente una pequeña fracción del total de óxidos de nitrógeno tetravalente, por lo cual, esta reacción no puede considerarse despreciable frente a (2.e').

Así pues, de acuerdo con la reacción (2.e):

$$-(d C_{\text{N}_2\text{O}_4}/dt)_a = Kr_1(C_{\text{N}_2\text{O}_4})(C_{\text{H}_2\text{O}}) - Kr_2(C_{\text{NO}_2\text{H}})(C_{\text{NO}_3\text{H}}) \quad (2.26)$$

y de acuerdo con la reacción (b'):

$$\begin{aligned} (d C_{N_2O_4}/dt)_{b'} &= Kr_5/4 (C_{NO_2H})^2 - \\ &- Kr_6 (C_{NO}) (C_{N_2O_4})^{1/2} (C_{H_2O}) \end{aligned} \quad (2.27)$$

El cambio de la concentración de N_2O_4 como consecuencia de la reacción (a) seguida de la (b) es de:

$$\begin{aligned} (d C_{N_2O_4}/dt)_{a+b} &= Kr_1 (C_{N_2O_4}) (C_{H_2O}) - Kr_2 (C_{NO_2H}) (C_{NO_3H}) + \\ &+ Kr_6 (C_{NO}) (C_{N_2O_4})^{1/2} (C_{H_2O}) - Kr_5/4 (C_{NO_2H})^2 \end{aligned} \quad (2.28)$$

Conviene aplicar a este proceso la "aproximación del estado estacionario", es decir, suponer constante la concentración de los productos intermedios. Como tanto la reacción (2.f') como la (2.f) son extremadamente lentas, el estado estacionario se alcanzará rápidamente y la concentración de NO_2H cambiará de forma muy lenta.

Según la estequiometría de la reacción global (2.h) por cada $3/2$ moles de N_2O_4 que desaparecen (suma de las reacciones (2.e) y (2.f)) se forma un mol de NO :

$$-(d N_2O_4/dt)_{e+f} = 3/2 (dNO/dt)_f \quad (2.29)$$

Así, pues, entre las velocidades de uno y otro existe la relación:

$$(d C_{NO}/dt)_f = Kr_5/2 (C_{NO_2H})^2 - 2Kr_6 (C_{NO}) (C_{N_2O_4})^{1/2} (C_{H_2O}) \quad (2.30)$$

Si se combinan las ecuaciones (2.27), (2.28) y (2.30) resulta:

$$\begin{aligned} -\left(\frac{d C_{N_2O_4}}{dt}\right)_{e+f} &= \frac{3}{4}Kr_1 (C_{N_2O_4}) (C_{H_2O}) - \\ &- \frac{3}{4}Kr_2 (C_{NO_2H}) (C_{NO_3H}) \end{aligned} \quad (2.31)$$

Teniendo en cuenta el equilibrio (2.g)

$$\begin{aligned} -\left(\frac{d C_{N_2O_4}}{dt}\right)_{net.} &= -\left(\frac{d C_{N_2O_4}}{dt}\right)_{e+f+g} \\ &= \frac{3}{4}Kr_1 (C_{N_2O_4}) (C_{H_2O}) - \frac{3}{4}Kr_2 (C_{NO_2H}) (C_{NO_3H}) - \left(\frac{d C_{N_2O_4}}{dt}\right)_g \end{aligned} \quad (2.32)$$

Aplicando el mismo razonamiento al cambio de concentración provocado por las reacciones (2.e'), (2.f') y (2.g):

$$\begin{aligned} -\left(\frac{d C_{NO_2}}{dt}\right)_{net.} &= -\left(\frac{d C_{NO_2}}{dt}\right)_{e'+f'+g} = \frac{3}{4}Kr_3 (C_{NO_2})^2 (C_{H_2O}) - \\ &- \frac{3}{2}Kr_4 (C_{NO_2H}) (C_{NO_3H}) - \left(\frac{d C_{NO_2}}{dt}\right)_g \end{aligned} \quad (2.33)$$

por otra parte, según la reacción (2.g):

$$-\left(\frac{d C_{N_2O_4}}{dt}\right)_g = \frac{1}{2} \left(\frac{d C_{NO_2}}{dt}\right)_g \quad (2.34)$$

y que la reacción transcurre según equilibrio.

Combinando las ecuaciones (2.32) y (2.33) y las deducidas de las condiciones de equilibrio, resulta:

$$-\frac{4}{3} \left(\frac{d C_{N_2O_4}}{dt} \right)_{\text{net.}} - \frac{1}{3\sqrt{Kc_4} C_{N_2O_4}} \left(\frac{d C_{N_2O_4}}{dt} \right)_{\text{net.}} =$$

$$\left(Kr_1 + \frac{Kr_3}{2Kc_4} \right) (C_{N_2O_4}) C_{H_2O} - (Kr_2 + Kr_4) (C_{NO_2H}) (C_{NO_3H}) \quad (2.35)$$

Como las reacciones (2.e) ó (2.e') son prácticamente irreversibles en medio ácido diluido, y la concentración de NO_2H (como se ha comprobado experimentalmente) alcanza un valor pequeño que se mantiene sensiblemente constante de un experimento a otro, se tiene:

$$-\left(\frac{d C_{N_2O_4}}{dt} \right)_{\text{net.}} - \frac{1}{4\sqrt{Kc_4} C_{N_2O_4}} \left(\frac{d C_{N_2O_4}}{dt} \right)_{\text{net.}} = A (C_{N_2O_4}) \quad (2.36)$$

donde

$$A = 3/4 (Kr_1 + Kr_3/2Kc_4) (C_{H_2O}) \quad (2.37)$$

Para concentraciones menores del 10% y en pequeños intervalos de columna, el caudal volumétrico puede considerarse constante, y la ecuación (2.36) puede integrarse directamente entre los límites correspondientes:

$$\int_{C_1 \text{ N}_2\text{O}_4}^{C_2 \text{ N}_2\text{O}_4} \frac{d \text{ N}_2\text{O}_4}{C_{\text{N}_2\text{O}_4}} - \frac{1}{4\sqrt{Kc_4}} \int_{C_1 \text{ N}_2\text{O}_4}^{C_2 \text{ N}_2\text{O}_4} \frac{d C_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(C_{\text{N}_2\text{O}_4})^{3/2}} = A \int_{t_1}^{t_2} dt \quad (2.38)$$

de donde se obtiene:

$$\frac{1}{(C_2 \text{ N}_2\text{O}_4)^{1/2}} = \frac{1}{(C_1 \text{ N}_2\text{O}_4)^{1/2}} - 2\sqrt{Kc_4} \ln \frac{C_1 \text{ N}_2\text{O}_4}{C_2 \text{ N}_2\text{O}_4} + 2A\sqrt{Kc_4} \cdot t \quad (2.39)$$

Despreciando las desviaciones respecto a los gases perfectos, a bajas presiones del NO_2 , la ecuación integrada en función de las presiones parciales resulta ser:

$$\frac{1}{(P_2 \text{ N}_2\text{O}_4)^{1/2}} = \frac{1}{(P_1 \text{ N}_2\text{O}_4)^{1/2}} - 2\sqrt{Kp_4} \ln \frac{P_1 \text{ N}_2\text{O}_4}{P_2 \text{ N}_2\text{O}_4} + Bt \quad (2.40)$$

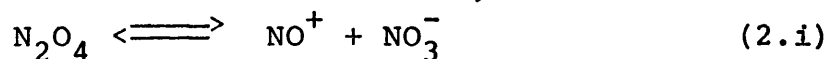
donde Kp_4 es la constante de equilibrio de dimerización del NO_2 , p se refiere a la presión parcial del constituyente, y B es una constante de integración.

El ámbito de aplicación de la ecuación integrada es reducido porque:

- La hipótesis de la irreversibilidad de la reacción de absorción es únicamente válida para pequeñas concentraciones de ácido.
- No se tiene en cuenta la evolución del NO debido a su oxidación en fase gaseosa.
- Finalmente, cuando es pequeño el grado de oxidación de los óxidos de nitrógeno, la contribución del NO y del NO₂H a la transferencia puede ser muy significativa.

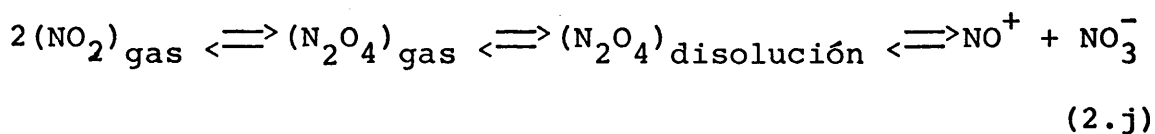
La determinación experimental de la velocidad de absorción de NO₂ - N₂O₄ en agua, efectuada por Wedel y Pigford³⁶ en columnas de paredes mojadas, muestra que el caudal de líquido no influye apreciablemente y que la velocidad de absorción es proporcional a la concentración de N₂O₄ en el seno del gas o en la interfase. Asimismo, según estos autores, la velocidad de absorción es independiente del caudal gaseoso, aunque su experimentación se limitaba a números de Reynolds de 170 a 345.

La absorción del N₂O₄, principal constituyente en los gases concentrados, ha de explicarse, según Carberry³⁷, mediante un mecanismo iónico de acuerdo con su reactividad y estructura:

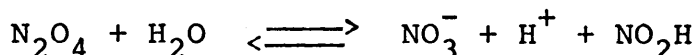


Tal disociación iónica tiene lugar en el N₂O₄ puro, siendo mayor en disolventes de constante dieléctrica elevada, cual es el caso del agua.

La secuencia de reacciones propuestas por este autor son:



o bien, en medio acuoso:



seguida de la descomposición del NO_2H .

La expresión teórica de la velocidad de absorción del N_2O_4 deducida a partir de estas reacciones es análoga a la de Dembigh, lo cual parece confirmar que la etapa controlante es la reacción química más que la difusión a través de la película gaseosa. Por otra parte, la naturaleza iónica de las reacciones entre los óxidos superiores de nitrógeno y el agua excluiría la posibilidad de que tenga lugar en fase homogénea gaseosa.

Koval y Peters³⁸ estudiaron el efecto de la concentración del NO en la absorción de los óxidos de nitrógeno, utilizando para ello una columna de paredes mojadas, a velocidad de líquido constante.

Las conclusiones de estos autores son:

- La eficacia de la absorción decrece cuando disminuye la concentración equivalente de $\text{NO}_2, (\text{NO} + 2\text{N}_2\text{O}_4)$, en los gases que entran en la columna, o cuando la relación entre el NO y el total de óxidos de nitrógeno aumenta.
- La adición de NO tiene un efecto destacado en la relación entre los ácidos nítrico y nitroso producido.

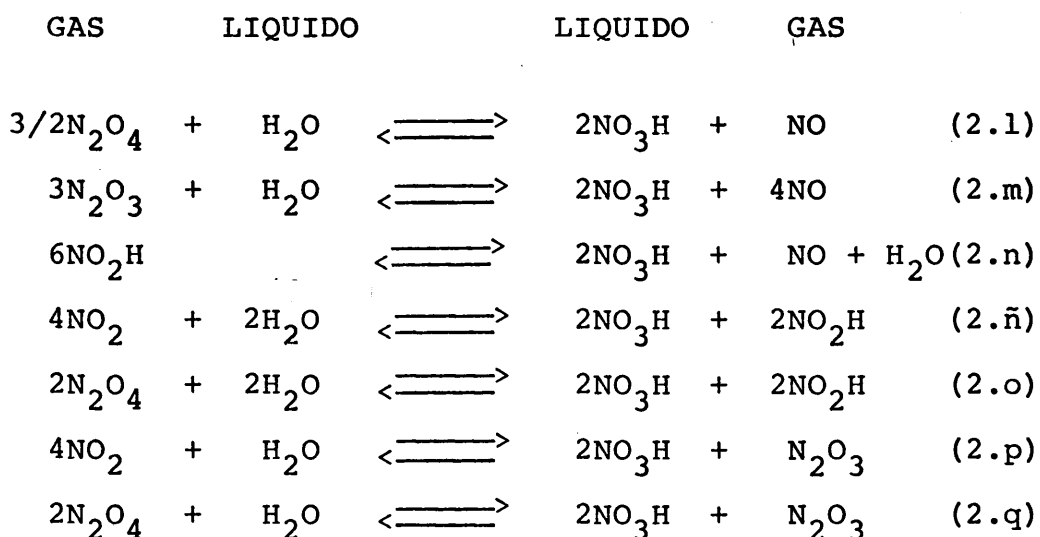
- Cuando aumenta la concentración de NO, la velocidad global de la absorción disminuye hasta un valor mínimo y aumenta a partir de él.

Las condiciones experimentales en que se realizaron los trabajos hasta aquí citados difieren notablemente de las condiciones de operación en la industria.

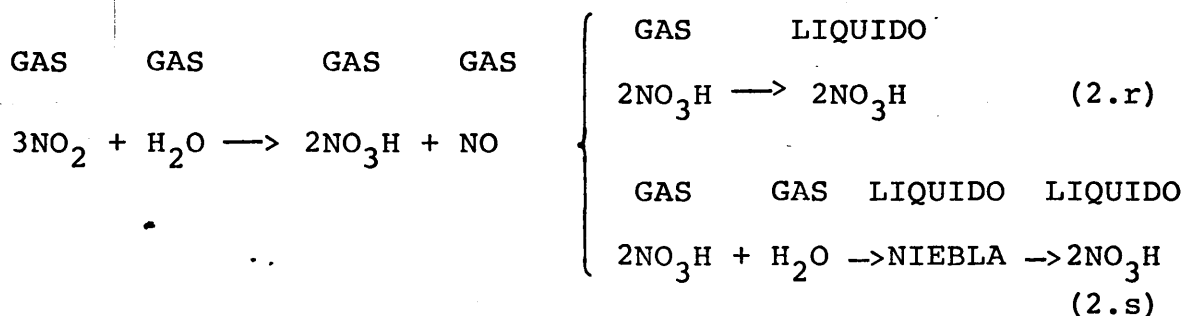
De una parte, la utilización de sistemas de contacto en los que el líquido discurre en régimen laminar limita la descomposición del NO_2H formado dando lugar a una sobresaturación de la fase líquida en este constituyente. Por otra, las discrepancias entre los resultados obtenidos en columnas cortas y largas, ponen de manifiesto que si el tiempo de residencia de la fase líquida es excesivamente corto, una parte considerable de la descomposición del NO_2H tiene lugar una vez que el líquido ha abandonado el sistema de contacto.

Andrew y Hanson³⁹ plantean una interesantísima interpretación cuantitativa de la absorción de los gases nitrosos, basada en experimentos realizados con platos de tamiz.

En ella se parte de la posibilidad de que la reacción global de absorción responda a cualquiera de las siguientes ecuaciones químicas, que, a su vez, pueden representar cada uno de los posibles mecanismos:



Además, existe la posibilidad de formación de NO_3H en fase gaseosa, seguida de la absorción del vapor de ácido o la retención en el líquido de la niebla formada.



La velocidad global de absorción sólo puede explicarse por la actuación en paralelo de varios de los mecanismos citados.

Si se comparan las solubilidades y los coeficientes de difusión de las especies moleculares presentes, así como las constantes de los equilibrios que tienen lugar entre ellas, se pone de manifiesto que el NO es el más importante de los constituyentes que participan en la transferencia de los óxidos inferiores, en tanto el NO_2 lo es para los óxidos superiores, aunque el N_2O_4 puede tener una contribu-

ción igual a la del NO_2 cuando la concentración de los óxidos superiores es elevada.

Resulta, además, que el NO_2H puede contribuir en forma apreciable a la transferencia de materia, en tanto que la contribución del N_2O_3 es escasa aún a concentraciones elevadas de gases nitrosos.

En consecuencia, los mecanismos representados por las reacciones (2.ñ) y (2.q) son los predominantes cuando la concentración y el grado de oxidación de los gases nitrosos es elevada y son, además, los únicos que presentan simultáneamente velocidades elevadas tanto para la absorción de los óxidos superiores como para la desorción de los óxidos inferiores.

Cuando la concentración total de los gases nitrosos es baja se favorecen los mecanismos (2.n) y (2.ñ), en tanto que los mecanismos representados por las reacciones (2.l) y (2.p) son de menor importancia a cualquier concentración.

Teniendo en cuenta la rapidez con que se alcanza el equilibrio entre el N_2O_3 y el NO_2H , los mecanismos representados por (2.o) y (2.q) pueden reducirse a uno sólo, en el cual se transfieren los óxidos inferiores como $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{NO}_2\text{H}$.

Los mecanismos (2.m) y (2.n) pueden combinarse de modo análogo.

Los mecanismos (2.r) y (2.s) sólo tendrán lugar cuando se forme NO_3H en la fase gas y en el supuesto de que la reacción sea semejante a la que tiene lugar en fase líquida.

La transferencia de materia, según este modelo,

se puede expresar por las siguientes ecuaciones:

a.- Los óxidos de nitrógeno tetravalente desde el seno del líquido a la interfase, es igual a la suma de las especies NO_2 y N_2O_4 :

$$(\text{N}_4)_{\text{gas}} = \frac{K_{\text{gNO}_2}}{RT} (P_{\text{NO}_2}^{\circ} - P_{\text{NO}_2}^i) + 2K_4 \frac{K_{\text{gN}_2\text{O}_4}}{RT} (P_{\text{NO}_2}^{\circ})^2 - (P_{\text{NO}_2}^i)^2$$

b.- Los óxidos de nitrógeno desde la interfase al seno del líquido, por la suma de las especies solubles N_2O_4 y NO_2H :

$$(\text{N}_4)_{\text{liq.}} = H_e \sqrt{KD} \cdot 2K_4 (P_{\text{NO}_2}^i)^2 (1 - (\beta^1/K_2)^{2/3}) + \\ + 1/2 H_{\text{NO}_2\text{H}} \cdot K_{1\text{NO}_2\text{H}} (K_6 \cdot P_{\text{NO}}^i \cdot P_{\text{NO}_2}^e \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^i)^{1/2} (1 - (\beta^1/K_2)^{1/6})$$

donde el factor β^i se define por:

$$\beta^i = P_{\text{NO}}^i / (P_{\text{NO}_2}^i)^3$$

y se basa en el supuesto de que la disolución de ácido nítrico en contacto con N_2O_4 y NO_2H se satura en NO .

c.- Los óxidos de nitrógeno divalente desde la interfase al seno del gas, por el NO :

$$(\text{N}_2)_{\text{gas}} = K_{\text{gNO}}/RT (P_{\text{NO}}^i - P_{\text{NO}}^{\circ})$$

Al aplicar la condición de continuidad y la estequiometría de la reacción global:

$$(N_4)_{\text{gas}} = (N_4)_{\text{liq.}}$$

$$(N_2)_{\text{gas}} = 1/3 (N_4)_{\text{gas}}$$

cabe eliminar las presiones parciales de NO y NO₂ en la interfase. Asimismo, la presión parcial del agua se puede obtener en función de la concentración del ácido y de la temperatura.

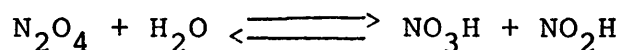
La formación del NO₃H en la fase gaseosa parece estar condicionada a la existencia de niebla. Como se ha visto, Carberry llega a la conclusión de que no se forma NO₃H en la fase gaseosa por reacción de NO₂ con vapor en ausencia de fase líquida. La contribución de este mecanismo a la transferencia de materia es escasa.

En definitiva, se puede concluir que cuando la concentración o presión parcial de los gases nitrosos es elevada, el mecanismo predominante es la disolución de N₂O₄ en el líquido, seguida de su rápida hidrólisis a NO₃H + NO₂H. En cambio, a concentraciones bajas, el mecanismo predominante depende de la relación entre las concentraciones de NO y NO₂, de manera que cuando es inferior a 0,5 está controlado por la solubilidad de NO₂ en la película líquida. Por el contrario, cuando tal relación es superior a cinco, predomina la disolución del NO₂H, seguida de su descomposición según una reacción homogénea en fase líquida.

2.4.- Hidrólisis del tetróxido de dinitrógeno

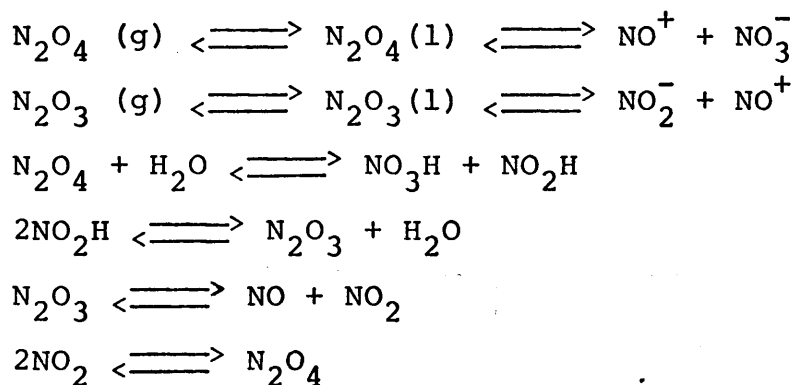
La reacción de hidrólisis del N_2O_4 constituye la etapa fundamental en la transferencia de los óxidos superiores a través de la película líquida, según se ha puesto de manifiesto en la discusión anterior.

La reacción global se puede expresar por:



Las medidas de conductividad eléctrica de N_2O_4 liquido hacen suponer que una gran parte del tetróxido de dinitrógeno disuelto se encuentra disociado iónicamente.

Koval³⁸ supone las siguientes etapas fundamentales:



Las concentraciones de velocidad de la reacción de "pseudo-primer" orden, en agua o nítrico diluido, que figuran en la bibliografía presentan grandes discrepancias.

Son, asimismo, notables las desviaciones encontradas en los datos de solubilidad de N_2O_4 , muy importantes para la determinación de la transferencia de materia en la fa

se líquida.

Influye en los resultados obtenidos el tipo de - contacto interfásico empleado, así como los tiempos de contacto entre las fases líquida y gaseosa, que puede dar lugar a la sobresaturación de la interfase en NO ó NO₂H.

TABLA 2.2

Constante de velocidad de hidrólisis
y solubilidad del N₂O₄

Temp. (°C)	K _H (seg ⁻¹)	H (mol/litro·ata)	Referencia
25	290	0,965	Wendel y Pigfort
25	50	3,13 (gas disuélido)	Andrew y Hanson
25	---	3,06	Andrew y Hanson
25	670+110	0,964	D.S.M.
40	1340	0,35	Wendel y Pigfort

Las medidas experimentales de Wendel y Pigfort³⁶ y de la D.S.M.⁴⁰ se efectuaron con sistemas de contacto en régimen laminar (columna de pared mojada y eyector laminar, respectivamente) y los de Andrew y Hanson³⁹ en régimen turbulento (plato de tamiz).

Más representativos y coherentes resultan los datos recogidos en la tabla adjunta:

$$H_{N_2O_4} \sqrt{D_{N_2O_4} \cdot K_4}$$

T °C	moles/m ² .ata.seg.	Referencia
10	0,80	Snoek ⁴²
20	0,77	Decker, Snoek y Kramer ⁴¹
25	1,10	Decker, Snoek y Kramer
25	0,580	Wendel y Pigfort ³⁶
25	0,933 ± 0,015	D.S.M. ³⁹
25	1,10	Caudle y Dembigh ³⁴
30	0,88	Snoek ⁴²
35	2,50	Caudle y Dembigh ³⁴
40	0,58	Wendel y Pigfort ³⁸

El término tabulado se modifica poco con la temperatura, ya que las variaciones que experimentan la solubilidad y la constante de velocidad de hidrólisis muestran tendencias opuestas que en parte se compensan.

Su variación con la temperatura viene dada por la expresión⁴⁰:

$$\log H_{N_2O_4} \sqrt{K_{HID} \cdot D_{N_2O_4}} = 2,476 - 760/T$$

desde 3 a 75 °C.

La solubilidad del N₂O₄ en el líquido depende de la concentración, disminuyendo cuando aumenta la fortaleza iónica.

Como término de corrección puede utilizarse el factor:

$$F = 0,93^{F_I}$$

donde F_I es la fuerza iónica en moles/litro.

Por otra parte, la reacción de hidrólisis se puede considerar de primer orden (pseudo primer orden) cuando la concentración molar en agua libre es mucho mayor que la del N_2O_4 disuelto y, por tanto, su variación relativa es despreciable frente a la experimentada por este último.

Los datos relativos al "factor de aumento" de Danckwerts para la absorción con reacción química, muestran una coincidencia satisfactoria, a diferencia de los términos que lo constituyen, ya que es precisamente este factor el que se obtiene de manera directa en la experimentación.

Para los cálculos se ha adoptado el valor correspondiente a la medida recalculada con los datos bibliográficos después de haber rechazado el valor más dispar. Así, pues, se tomó como valor medio

$$H_{N_2O_4} \sqrt{K_{HID} \cdot D_{N_2O_4} \text{ liq.}} = 1,04 \text{ moles/m}^2 \cdot \text{ata} \cdot \text{seg.}$$

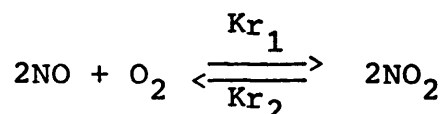
con una desviación típica de 0,094.

En ácido nítrico concentrado, ha de utilizarse una ecuación cinética que incluya la concentración de agua, o bien una constante de velocidad de reacción definida en función de la concentración del ácido⁴³.

2.5.- Oxidación del óxido nítrico

La oxidación del óxido nítrico producido en la combustión catalítica del amoníaco, así como del resultante de la hidrólisis del peróxido de nitrógeno es del mayor interés para el rendimiento de la absorción, hasta el punto de constituir la etapa controlante del proceso total cuando la relación NO_2/NO es baja.

Esta reacción transcurre según la ecuación química:



Por su importancia industrial y por sus características singulares, esta reacción ha sido objeto de numerosos trabajos experimentales ^{44, 45 y 46}, y más recientemente, para concentraciones de orden de p.p.m., por la importancia que tiene desde el punto de vista de la contaminación atmosférica ^{47, 48 y 49}.

La ecuación cinética propuesta por Bodenstein y col. para la reacción homogénea en fase gaseosa queda expresada por la ecuación:

$$\frac{d_{\text{NO}_2}}{dt} = \text{Kr}_1 \text{P}_{\text{NO}}^2 \cdot \text{P}_{\text{O}_2} - \text{Kr}_2 \text{P}_{\text{NO}_2}^2$$

La reacción considerada es prácticamente irreversible a la temperatura de operación de las torres de absorción industriales.

La constante Kr de velocidad de reacción disminu-

ye con la temperatura, lo que indica que la reacción global transcurre según un mecanismo más complejo que el expresado por su estequiometría⁵⁰ ajustada a los datos de Bodenstein y Lindner:

$$\log Kr = -0,6643 + 607,5/T$$

La integración de la ecuación de velocidad de reacción según las dos hipótesis ideales de mezcla total y del flujo en émbolo o pistón y admitiendo ciertas simplificaciones, tales como constancia de volúmenes entre reactivos y productos de reacción, conducen a las expresiones:

Mezcla total:

$$(P_{NO}^{\circ})^2 \cdot K \cdot t = \frac{1 - y}{y^2 (z - 1/2 + 1/2 y)}$$

Flujo de pistón:

$$(P_{NO}^{\circ})^2 \cdot K \cdot t = \frac{1 - y}{y(z - 1/2)} - \frac{\text{Ln } \frac{z - 1/2(1 - y)}{y \cdot z}}{2(z - 1/2)^2}$$

donde $y = P_{NO}/P_{NO}^{\circ}$, $z = P_{O_2}^{\circ}/P_{NO}$ y P se refiere a la presión parcial inicial de los respectivos constituyentes.

El cálculo se simplifica notablemente con el uso de diagramas representativos de las ecuaciones integradas en función de las concentraciones y de la temperatura⁵¹.

Las características de los reactores empleados para la oxidación previa tienden a hacer que el flujo se aproxime al modelo teórico de "flujo en pistón" ya que la relación entre la conversión y el volumen que se alcanza es más elevada cuando el orden de la reacción que en él tiene lugar es mayor y cuando las conversiones pretendidas son más

altas; tratándose en este caso de una de las pocas reacciones de tercer orden que se conocen, es evidente el interés que tiene el diseño que permita alcanzar esta aproximación.

La reoxidación del NO desorbido presenta características distintas ya que generalmente tiene lugar en la propia columna de absorción. Las columnas que se montan en la actualidad en la industria del ácido nítrico, suelen ser de platos perforados y alcanzan frecuentemente los 3 metros de diámetro. El espaciado entre los platos se distribuye habitualmente según el grado de oxidación, a fin de dejar volumen libre necesario para la reoxidación del óxido nítrico a peróxido. Como punto de partida para la optimización del espacio libre se suele establecer que la distancia entre platos ha de ser inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de los óxidos de nitrógeno divalente.

Teniendo en cuenta estas condiciones, uno de los efectos que tendría la colocación de un relleno sería modificar el flujo de los gases en el espacio entre platos, dando lugar a la disminución de la "retromezcla", con lo cual las características se aproximarían a las del flujo de pistón.

Si los cuerpos de relleno no provocan una reducción elevada del volumen libre, la ventaja que puede obtenerse por este concepto es considerable.

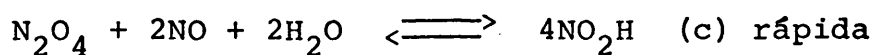
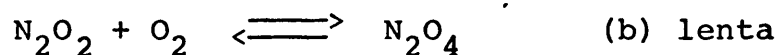
Otro aspecto importante en la reoxidación del NO en las columnas es el efecto que tiene la presencia de la fase líquida. Se ha comprobado⁵² experimentalmente que cuando una corriente de gases nitrosos se pone en contacto con ácido nítrico, cuya concentración corresponde a la de equilibrio, aumenta notablemente la velocidad de oxidación. La aplicación industrial de este fenómeno constituye el fundamento de los platos utilizados en el proceso Kuhlmann⁵⁴, que

están divididos en varios sectores escalonados, en uno de los cuales queda estancado una porción del ácido para que alcance el equilibrio con los gases que pasan a su través. Esta disminución en el área útil para la transferencia de materia, puesto que será nula en esta zona ya que el líquido y gas se hayan en equilibrio, queda sobradamente compensada por el aumento que experimenta la velocidad de oxidación.

La única interpretación cuantitativa del mecanismo de la oxidación del NO en fase líquida que se ha encontrado en la bibliografía es la de Progrebnaya⁵⁵, según la cual, el óxido nítrico disuelto alcanza el equilibrio con su dímero N₂O₂. Este último es el que reacciona en fase líquida con oxígeno dando tetróxido de dinitrógeno, que a su vez reacciona con NO y agua formando nítrico.

En el medio fuertemente ácido que predomina en la columna, el ácido nitroso se descompone con formación de tetróxido de dinitrógeno.

La secuencia de las etapas elementales puede expresarse según las reacciones:



La constante de velocidad de reacción, referida a la reacción (b) que es la controlante, a 25 °C, es:

$$K_r = (8,8 \pm 0,4) \cdot 10^6 \text{ (moles/l)}^{-2} \cdot \text{seg}^{-1}$$

A esta temperatura, la constante de velocidad de reacción en fase gaseosa obtenida por Bodestein y Lindner, tiene el valor:

$$K_r = 14,2 \cdot 10^3 \text{ (moles/l)}^{-2} \cdot \text{seg}^{-1}$$

unas seiscientas veces menor que en fase líquida.

No se han encontrado datos acerca de la solubilidad del oxígeno en disoluciones de ácido nítrico, pero en el supuesto de que su concentración sea del orden de magnitud que en el agua resultaría una concentración de equilibrio unas 50 veces menor que en el gas, pero, en cambio, la concentración del NO en la interfase puede ser notablemente superior a la que existe en el seno del gas, por lo que no parece aventurado pensar que una parte considerable de la reacción de oxidación transcurre en la interfase líquida.

C A P I T U L O I I I

CALCULO DEL NUMERO DE UNIDADES DE TRANSFERENCIA

1.- CALCULO DEL NUMERO DE UNIDADES DE TRANSFERENCIA

Como se ha podido constatar en los capítulos anteriores, la absorción de óxidos de nitrógeno en agua o ácido nítrico ofrece unas características peculiares que es preciso considerar. Por de pronto, si bien el sistema consta de varias especies moleculares, no cabe asimilarlo a una simple absorción multicomponente dada la interdependencia existente entre sus concentraciones y las de equilibrio. Pero es que, además, hay reacciones en fase homogénea susceptibles de modificar la concentración de los constituyentes gaseosos.

Por otro lado, la hidrólisis de los óxidos superiores da lugar a la formación de NO, que después, al rebasar la saturación, escapa a la fase gaseosa.

En consecuencia, pues, los métodos de cálculo a utilizar han de adaptarse a las peculiaridades del sistema. Dada la insuficiencia de los ya existentes en la bibliografía^{55, 56}. Para este fin, hemos desarrollado un procedimiento idóneo de cálculo, cuyos antecedentes y detalle se recogen a continuación.

Como se sabe, el número de unidades de transferencia mide la dificultad para llevar a cabo la absorción de un soluto, en función de la diferencia existente entre su concentración en la fase gaseosa y la que corresponde al equilibrio con la fase líquida. Así, la eficacia de la columna se puede expresar por el número de unidades de transferencia (NUT) que se alcancen en la operación, o bien, por la altura de columna equivalente a una unidad de transferencia (HTU).

El número total de elementos de transferencia basados en la fase gaseosa, viene dado por la expresión de Colburn:

$$N_{OG} = \frac{Z}{H_{OG}} = \int_{y_1}^{y_2} \frac{d_y}{y-y^*} \frac{(1-y)_f}{(1-y)_{ML}} \quad (3.1)$$

donde:

N_{OG} = Número total de unidades de transferencia referidos a la fase gaseosa (adimensional).

Z = Altura total de la columna (m).

H_{OG} = Altura de la unidad de transferencia (m).

y = Fracción molar de soluto en el gas (adimensional).

$(1-y)_{ML}$ = Media logarítmica de $(1-y)$ y $(1-y^*)$.

Cuando la pérdida de carga del gas a través de la columna es pequeña, la presión total puede considerarse constante en toda ella, y, en función de las presiones parciales del soluto en el gas, resulta:

$$N_{OG} = \frac{Z}{H_{OG}} = \int_{p_1}^{p_2} \frac{p_T d_p (p_r - p)_{ML}}{(p - p^*) (p_r - p)} \quad (3.2)$$

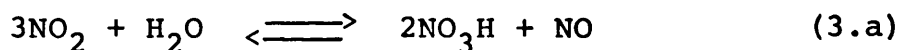
donde:

p_T = Presión total.

p = Presión parcial del soluto.

Conservándose el significado de los restantes símbolos.

A partir de la ecuación estequiométrica del proceso global de absorción de los vapores nitrosos en agua o ácido nítrico, cuyos mecanismos y etapas elementales se han discutido en 2.3:



$$K_1 = (P_{\text{NO}_3\text{H}}^2) (P_{\text{NO}}) / (P_{\text{H}_2\text{O}}) (P_{\text{NO}_2}^3) \quad (3.3)$$

de donde se deduce que la presión del NO_2 en equilibrio con ácido nítrico de una determinada concentración y temperatura (cuya presión de vapor es $P_{\text{NO}_3\text{H}}$) no queda definida unívocamente, sino que es función de la presión parcial del NO .

Agrupando los términos de la constante de equilibrio, según lo expuesto en 2.1, la relación entre las presiones parciales del NO y el cubo de la presión parcial del NO_2 es función únicamente de la concentración del ácido nítrico y de la temperatura:

$$P_{\text{NO}}/P_{\text{NO}_2}^3 = K_2 (C_{\text{NO}_3\text{H}}, T) = f(C_{\text{NO}_3\text{H}}, T) \quad (3.4)$$

Se plantea ahora el problema de calcular la eficacia de la operación, en función del número de unidades de transferencia y para un sistema en el que existen dos constituyentes en la fase gaseosa, NO_2 y NO , que no son independientes entre sí, ya que el NO se forma según la reacción (3.a), y, además, simultáneamente a la absorción del NO_2 y a la desorción del NO , tiene lugar la oxidación de éste último a NO_2 .

Si se combina la relación definida por la constante de equilibrio con la estequiometría de la reacción global (por cada tres moles de peróxidos de nitrógeno que se absorben e hidrolizan, se desorbe uno de óxido nítrico), quedan definidas las presiones parciales de la fase gaseosa en equilibrio con el ácido nítrico de la fase líquida a una determinada temperatura.

Las etapas anteriormente descritas pueden representarse gráficamente en un diagrama rectangular P_{NO_2} - P_{NO} , diagrama de Toniollo⁵⁷. Tomando en ordenadas la presión -- equivalente del peróxido de nitrógeno, que corresponde a la ejercida por los óxidos de nitrógeno tetravalente considerados disociados en su totalidad:

$$P_{\text{NO}_2} \text{ eqv.} = P_{\text{NO}_2} + 2P_{\text{N}_2\text{O}_4} + P_{\text{N}_2\text{O}_3} \quad (3.5)$$

y en abscisas, la presión parcial de los óxidos de nitrógeno divalente considerados, como en el caso anterior, totalmente disociados:

$$P_{\text{NO}} \text{ eqv.} = P_{\text{NO}} + P_{\text{N}_2\text{O}_3} \quad (3.6)$$

la ecuación paramétrica representativa de las líneas de equilibrio vendrá dada por:

$$P_{\text{NO}_2} \text{ eqv.} = (K_2 (C_{\text{NO}_3\text{H}}, T) P_{\text{NO}} \text{ eqv.})^{1/3} \quad (3.7)$$

en la que el parámetro es la concentración del ácido nítrico.

Asimismo, la línea operativa queda definida por las sucesivas presiones parciales de los óxidos de nitrógeno, como NO_2 eqv. y NO eqv., a través de la columna.

Para una composición determinada de la fase gaseosa (P_{NO_2} eqv., P_{NO} eqv.) en contacto con ácido nítrico de concentración $C_{\text{NO}_3\text{H}}$, la fuerza impulsora de la transferencia de materia ($P_{\text{NO}}^x - P_{\text{NO}}^*$) viene representada por el segmento rectilíneo sobre la recta de pendiente -3 (que resulta de la relación estequiométrica entre el NO_2 y el NO en la reacción global) comprendido entre el punto (P_{NO_2} eqv., P_{NO} eqv.) de la línea operativa y la curva de equilibrio correspondiente a la concentración de ácido nítrico $C_{\text{NO}_3\text{H}}$.

3.1.- Procedimiento de cálculo

La concentración de ácido nítrico a la salida de la columna viene dada por un balance de materia global, o bien, a partir de este balance se habrán seleccionado dos caudales de líquido y de gas que permitan obtener un ácido nítrico de la concentración deseada.

Así, pues, tomando como punto de partida las presiones parciales equivalentes de NO_2 y NO y la concentración del ácido nítrico en el punto inferior de la columna, (\bar{P}_{NO_2} (1), \bar{P}_{NO} (1) y $C_{\text{NO}_3\text{H}}$ (1) respectivamente), la composición² de la mezcla gaseosa en equilibrio ($\bar{P}_{\text{NO}_2}^*$ (1) y \bar{P}_{NO}^* (1)) viene dada por la solución del sistema de ecuaciones:

$$\bar{P}_{\text{NO}_2}$$
 (1) - $\bar{P}_{\text{NO}_2}^*$ (1) = -3 (\bar{P}_{NO} (1) - \bar{P}_{NO}^* (1)) \quad (3.8)

$$P_{\text{NO}_2}^*$$
 (1) = (P_{NO}^* (1) · $K_2(C_{\text{NO}_3\text{H}}$ (1), T))^{1/3} \quad (3.9)

correspondientes a la recta de unión y a la ecuación paramétrica del equilibrio para $C_{NO_3H} (1)$ y a temperatura constante T .

La magnitud de la fuerza impulsora en este punto $(P_{NO_x} (1) - P_{NO_x}^* (1))$ corresponde a la longitud del segmento de la recta de unión comprendido entre la línea operativa y la de equilibrio, y es, por lo tanto, igual a la distancia entre los puntos $(\bar{P}_{NO_2} (1), P_{NO} (1))$ y $(P_{NO_2}^* (1), \bar{P}_{NO}^* (1))$:

$$P_{NO_x} (1) - P_{NO_x}^* (1) = \{ (P_{NO_2} (1) - P_{NO_2}^* (1))^2 + (P_{NO} (1) - P_{NO}^* (1))^2 \}^{1/2} \quad (3.10)$$

Supongamos otro punto de la columna, en el cual la presión parcial de los óxidos de nitrógeno difiera de la anteriormente considerada en un incremento finito ΔP_{NO} . Según el espacio libre de la columna y las condiciones de oxidación en la fase gaseosa, se desglosaría en los respectivos incrementos de las presiones parciales de NO y NO_2 , a partir de las cuales se obtienen las presiones parciales de estos constituyentes en el punto considerado:

$$\bar{P}_{NO_2} (2) = \bar{P}_{NO_2} (1) - \Delta P_{NO_2} (1) \quad (3.11)$$

$$\bar{P}_{NO} (2) = \bar{P}_{NO} (1) - \Delta P_{NO} (1) \quad (3.12)$$

La concentración de ácido nítrico se obtiene del balance de materias en el elemento de columna en cuestión:

$$Q_{GM} (\Delta P_{NO_x})/P = Q_{LM}/\rho_M (C_{NO_3H} (1) - C_{NO_3H} (2)) \quad (3.13)$$

donde Q_{GM} y Q_{LM} son los caudales molares de gas y de líquido, respectivamente, y ρ_M la densidad molar del líquido.

Conocidas las composiciones del gas y del líquido, se plantea un sistema de ecuaciones análogo al anterior, - constituido por la ecuación de la recta de unión, que con pendiente -3 pasa por el punto de la línea operativa obtenida, y la ecuación de la línea de equilibrio que resulta para el nuevo valor $C_{NO_3H} (2)$ de la concentración de ácido nítrico.

De esta manera, sucede como si entre ambas fases se transfiriese un único soluto, que experimentara una variación en su presión parcial equivalente a la proyección de la porción de línea operativa comprendida entre los dos puntos considerados sobre un eje paralelo a las sucesivas líneas de unión de pendiente -3. (Fig. 3.1.).

Así, pues, la variación potencial de soluto, ΔP_{NO_x} (pot.), vendrá dada por la proyección sobre este eje del segmento que une los dos extremos de la poligonal constituida por los incrementos en las respectivas presiones parciales de NO_2 y NO , y, por consiguiente, es la suma de las proyecciones del segmento ΔP_{NO_2} y del segmento ΔP_{NO} .

$$\Delta P_{NO_x} \text{ (pot.)} = \text{proy. } \Delta P_{NO_2} + \text{proy. } \Delta P_{NO} \quad (3.14)$$

$$\Delta P_{NO_x} = 3/\sqrt{10} \Delta P_{NO_2} - 1/\sqrt{10} \Delta P_{NO} \quad (3.15)$$

Conocidos, pues, la fuerza impulsora en cada uno de los extremos de intervalo, se obtienen sus inversos:

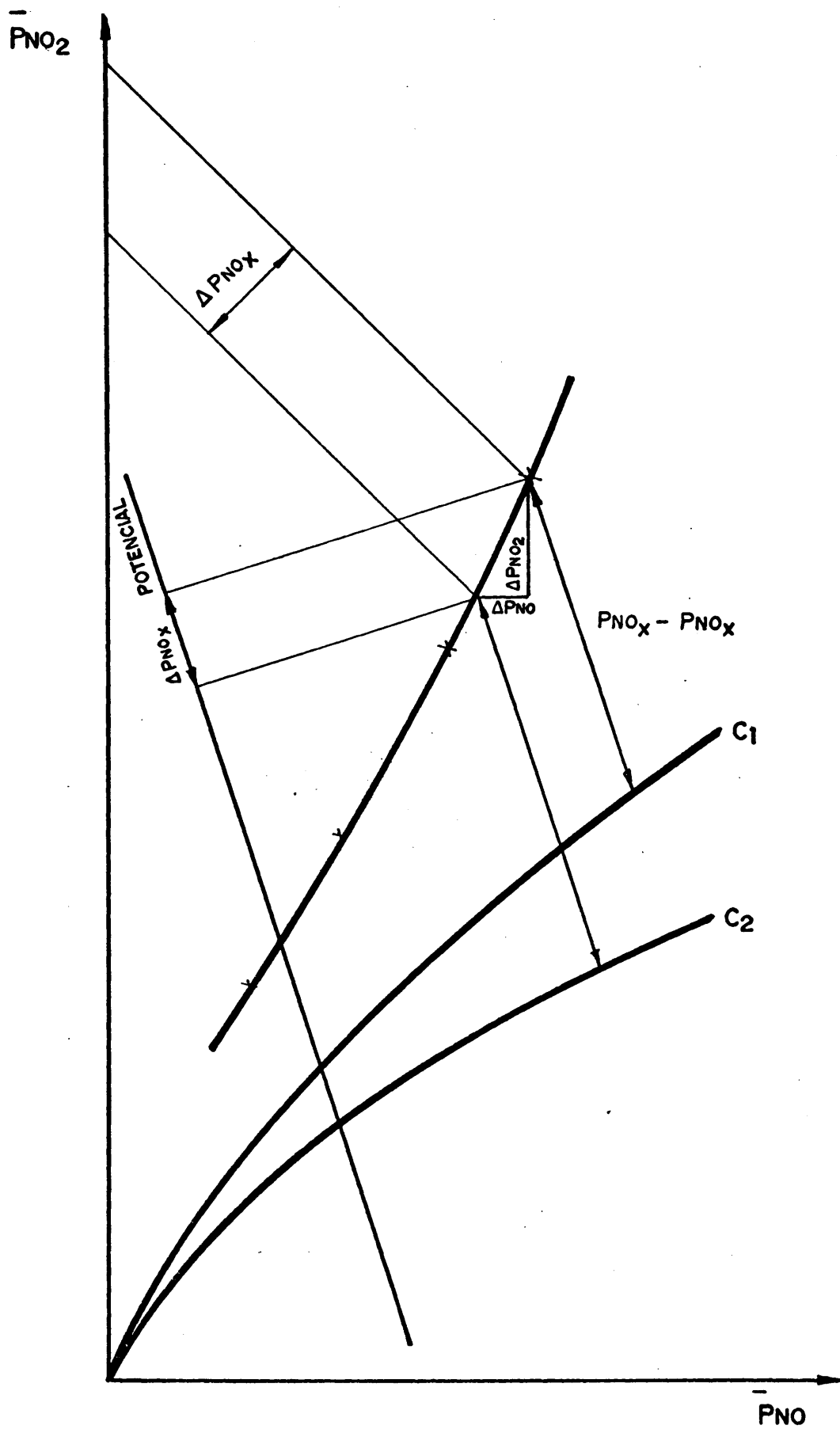


Fig.3.1.- Cálculo del NUT.

$$\frac{1}{P_{\text{NO}_x} (1) - P_{\text{NO}_x}^* (1)} ; \quad \frac{1}{P_{\text{NO}_x} (2) - P_{\text{NO}_x}^* (2)}$$

y a partir de ellos

$$\left(\frac{1}{P_{\text{NO}_x} - P_{\text{NO}_x}^*} \right) \text{ media,}$$

que junto con ΔP_{NO_x} para los distintos incrementos en que se ha dividido la línea operativa permiten efectuar la integración numérica de:

$$N_{\text{GT}} = \int \frac{d_{P_{\text{NO}_x}} (\text{pot.})}{(P_{\text{NO}_x} - P_{\text{NO}_x}^*)} \quad (3.16)$$

3.2.- Limitaciones del método

La principal limitación del método proviene de la dificultad de evaluar las variaciones que tienen lugar en la composición del NO en la fase gaseosa, debidas a la oxidación cuando hay oxígeno presente.

No era objetivo de la presente investigación resolver este problema, sino determinar la eficacia de los rellenos de malla en la absorción de los gases nitrosos. Por este motivo, la línea operativa se ha obtenido experimentalmente por análisis de los constituyentes gaseosos en cuatro puntos de la columna. Las presiones parciales equivalentes

de NO_2 y NO que resultan al disminuir la presión total equivalente de los óxidos de nitrógeno en un incremento finito ΔP_{NO_x} , se han calculado a partir de una ecuación polinómica ajustada a los puntos experimentales de la línea operativa.

Con esta salvedad, el método de cálculo se ha programado en lenguaje Fortram IV y procesado en el ordenador del Centro de Cálculo de la Universidad Complutense.

C A P I T U L O I V

PARTE EXPERIMENTAL

1.- PARTE EXPERIMENTAL

4.1.- Instalación experimental

El esquema de la instalación experimental se recoge en la fig. 4.1. Consta de las siguientes partes principales:

4.1.1.- *Generador de óxido nítrico.*- Construido en vidrio Pyrex, consta de un reactor de forma esférica, (2), de 1 litro de capacidad, provisto de un agitador magnético y, mediante uniones roscadas, dos embudos de presión compensada, que permiten la adición continua de los reactivos ácido sulfúrico y nitrito sódico^{58,59}.

Los productos líquidos de reacción rebosan a un recipiente esférico, unido al anterior por rótulas esmeriladas, donde se completa el desprendimiento gaseoso antes de ser evacuado al exterior.

Del reactor (2) parten dos tubos, uno al sistema de purificación del NO y el otro a un cierre de sulfúrico, (1), que evitaría los efectos de una sobrepresión excesiva.

4.1.2.- *Sistema de purificación de óxido nítrico.*- El NO procedente del generador anteriormente descrito porta como impurezas fundamentales NO₂ y las especies resultantes de su dimerización, así como su equilibrio con el NO y, por último, vapor de agua.

La purificación se efectúa por condensación del NO₂ (punto de ebullición 21,5 °C) y del vapor de agua y absorción del NO₂ no condensado sobre la fase líquida formada, al paso de los gases a través de un refrigerante de reflujo

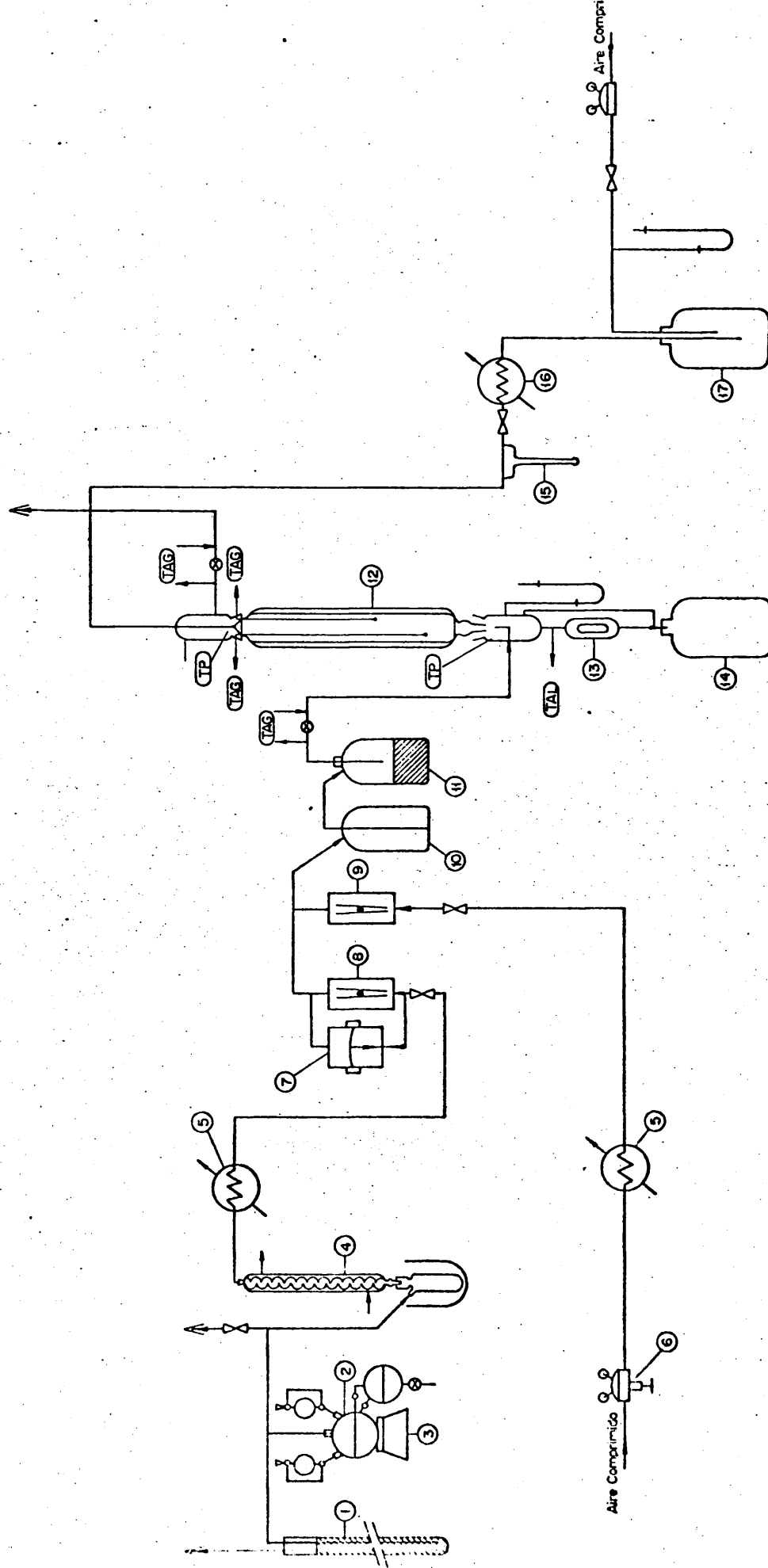


Fig. 4.1.1.- Instalación experimental.

- 57 -

(4) por cuya camisa circula, impulsada por una pequeña bomba centrífuga, una salmuera procedente de una mezcla frigorífica de hielo picado y sal.

Las sustancias condensadas en el refrigerante se recogen y acumulan hasta finalizar el experimento en un recipiente sumergido en la mezcla frigorífica de hielo y sal, contenida en un vaso Dewar.

Una vez purificado, el NO pasa a través de un serpentín de vidrio (5) sumergido en un termostato para alcanzar la temperatura deseada antes de medir su caudal.

El gas obtenido y purificado por estos procedimientos tiene, según los análisis practicados, una riqueza en NO superior al 99%, siendo las impurezas que lo acompañan vapor de agua y NO₂.

4.1.3.- *Regulación y medida de los caudales de las corrientes gaseosas.*- Una vez precalentado el aire a la temperatura de alimentación a los reactores por paso a través de un serpentín sumergido en un termostato, se midió su caudal con un rotámetro (9) de Fisher y Porter serie 10 A 3130W, con conexiones de acero inoxidable y provisto de los tubos FP-1/4"-20-P-3 y FP-1/4"-41-G-3, y de los flotadores 1/4" GCD y 1/4" GSS, con lo que se dispone de la posibilidad de combinar entre sí tubos y flotadores, cubriendo la zona de medida de 2,5 a 37,5 l/min en las condiciones de máxima exactitud del aparato.

El juego de tubos y flotadores fue verificado con un caudalímetro hidráulico de cubetas.

El caudal de aire fue regulado mediante un manoreductor de membrana, conectado a la salida de la conducción

general de aire comprimido y dos válvulas de aguja, una a la entrada del aparato para una regulación aproximada, y otra a la entrada del rotámetro, para el ajuste final del caudal de experimentación.

El caudal de NO, se midió mediante un rotámetro (8) Fisher y Porter de la serie 10A 3130W, con conexiones de acero inoxidable y juntas de Vitón, dotados de los tubos FP-1/8"-08-P-3 y FP-1/8"-20-P-3 y los flotadores FP-1/8"-vidrio y FP-1/8"-GSS. Estos elementos permiten cubrir un intervalo de caudales de 0 a 3,2 l/min de NO, seleccionándose en cada caso la combinación tubo-flotador más adecuada.

El juego de tubos y flotadores fue verificado con aire a la temperatura de medida de 25 °C empleando un caudalímetro hidráulico de cubetas.

Para pasar del caudal de aire al de NO, se multiplicaron las medidas por el factor de corrección $f = \sqrt{M_{\text{aire}} / M_{\text{NO}}}$ raíz cuadrada del cociente de los pesos moleculares del - aire y del NO.

La regulación del caudal se efectuó controlando las velocidades de adición de reactivos en el generador de NO hasta alcanzar una producción ligeramente superior a la necesaria en cada experimento, y su ajuste final mediante un sistema divisor de caudales, provisto de llaves de aguja en cada una de las ramas, enviando el correspondiente a la experimentación a las cámaras de oxidación, y el exceso al - conducto de extracción de gases de la vitrina en que se halla instalado el aparato.

Para mantener constante este caudal se utilizó un regulador de presión diferencial constante (7), de Fisher y Porter, modelo 53R 2110, construido en acero inoxidable, y con diafragma de Vitón, conectado entre la entrada y salida del rotámetro, que actúa enviando porciones mayores o menores

nores por una u otra de las ramas del divisor de caudales, según las fluctuaciones que puedan tener lugar en el desprendimiento de NO en el generador.

4.1.4.- *Alimentación de líquido a la columna.*- La alimentación de líquido a la columna se efectuó mediante un montajugos, consistente en un frasco de vidrio de 10 litros de capacidad (17) provisto de un sistema de tubos de Mariotte. La sobrepresión necesaria para impulsar al líquido la proporcionó el aire de la línea general. Para mantener constante esta sobrepresión en el interior del montajugos se utilizó un manoreductor de membrana y una válvula de aguja.

La medida del caudal de líquido se efectuó mediante un magistral (15) previamente calibrado, y la regulación se llevó a cabo modificando la sobrepresión en el montajugos y ajustando, finalmente, el caudal mediante una válvula Rotafló Quicfik situada inmediatamente después del medidor.

El líquido se precalentó a la temperatura de funcionamiento de la columna a su paso por un refrigerante Dimroth (16), por cuya camisa se hizo circular agua del baño termostático.

4.1.5.- *Regulación del grado de oxidación previo.*- Una vez mezcladas en un tubo en Y la corriente de NO y aire, pasan a través de unos recipientes a fin de que se modifique su grado de oxidación antes de introducirse en la columna.

Estos recipientes (10) y (11) o cámaras de oxidación son de forma cilíndrica, rematados por casquetes hemisféricos y sus dimensiones pueden verse en la fig. 4.2.

Los gases penetran a través de un tubo situado en

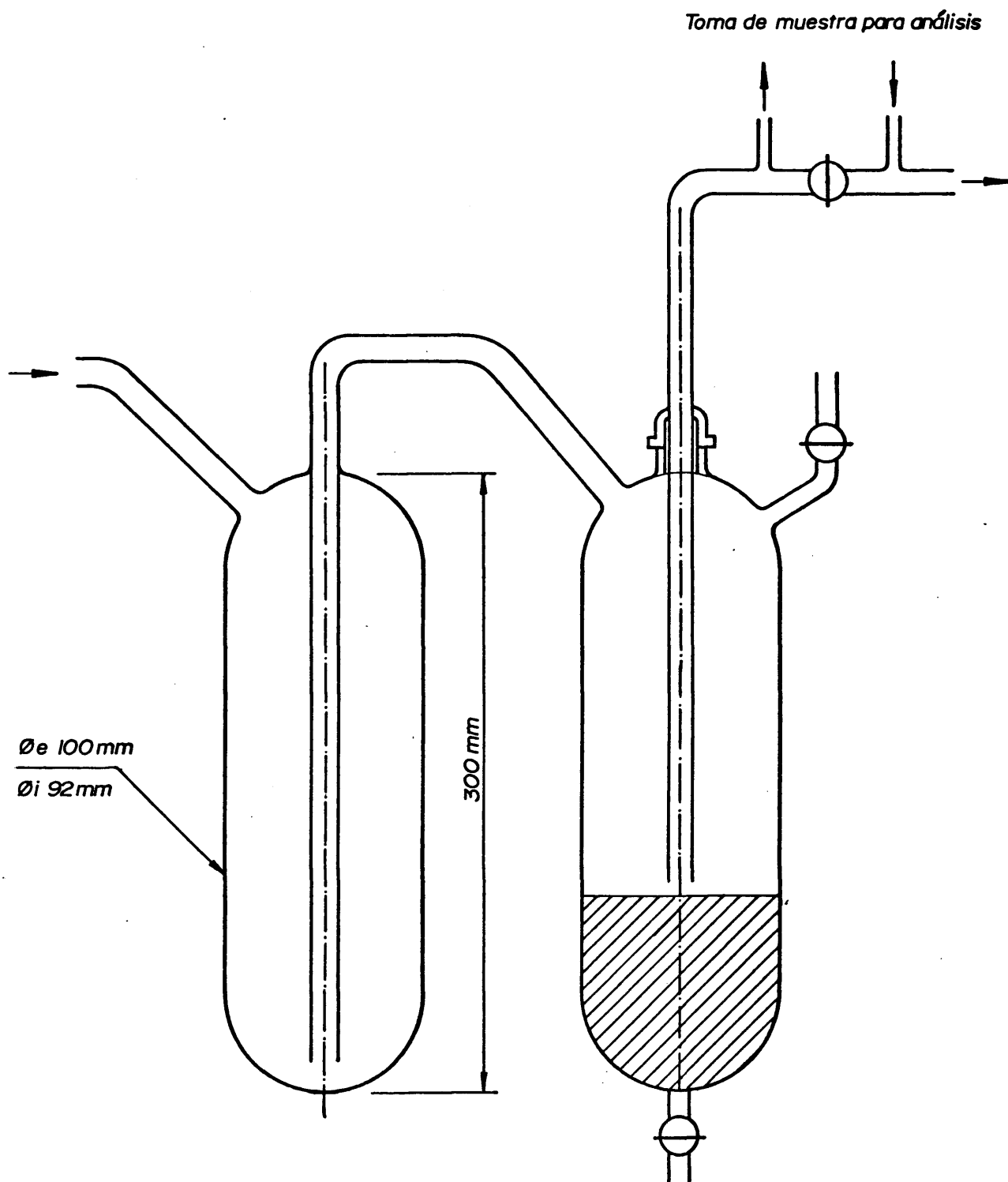


Fig.4.2.- Cámaras para la oxidación previa del NO.

la parte superior en la dirección del eje del cilindro que llega a una distancia de 1 cm del fondo y son evacuados - por una tubuladura lateral situada en la parte superior cilíndrica.

Uno de los recipientes tiene el tubo de entrada soldado y el otro posee un tubo de entrada conectado mediante una unión roscada Sovirel. El volumen libre en este último se modifica introduciendo o sacando de él cantidades variables de aceite de silicona, mediante dos tubuladuras provistas de sendas llaves situadas en la parte superior e inferior del aparato.

Así, pues, combinando el reactor de volumen variable, o ambos reactores, se puede modificar el volumen de forma continua, de 8 a 6 litros, y con ello el tiempo de residencia de los gases, hasta alcanzar el grado de oxidación deseado.

4.1.6.- *Columna de absorción.*- Construida en vidrio Pyrex por la casa Afora, sus dimensiones y características pueden apreciarse en el croquis acotado, Fig. 4.3.

Su longitud total, excluyendo los cabezales, es de 1.080 mm, y su diámetro interior de 39 mm. La altura de relleno es de 1000 mm.

El relleno queda soportado por una parrilla de hilos de acero inoxidable de 0,75 mm de diámetro y de 5 mm de entramado, que se fija por cuatro uñetas en el interior de la columna.

La columna está provista de una camisa por la que circula el líquido termostático y en ambos extremos van acoplados los cabezales mediante uniones esmeriladas.

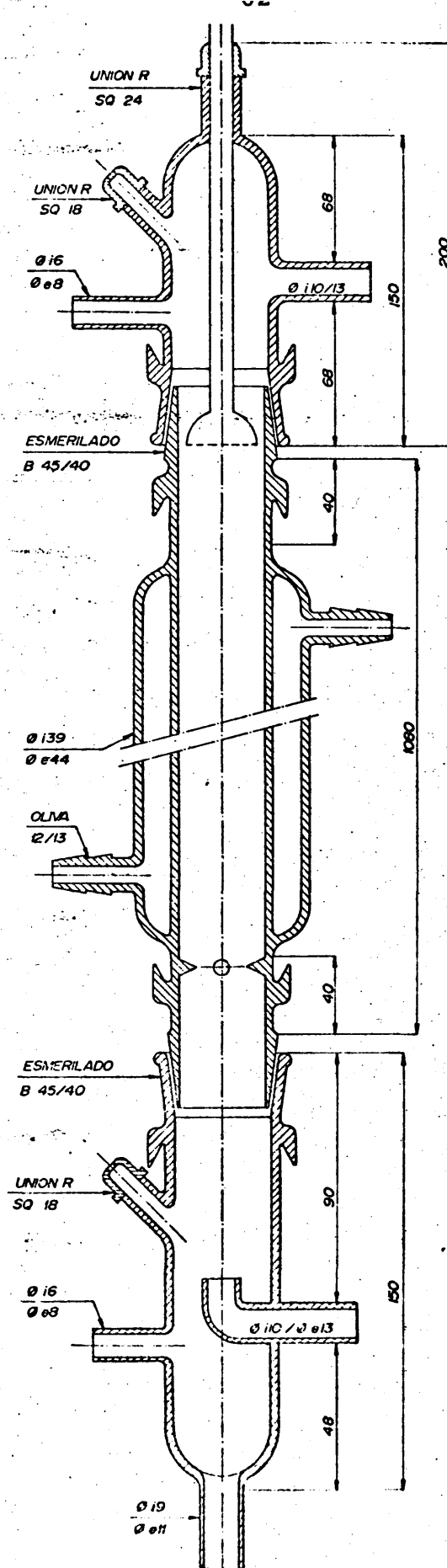


Fig. 4.3.- Columna de absorción.

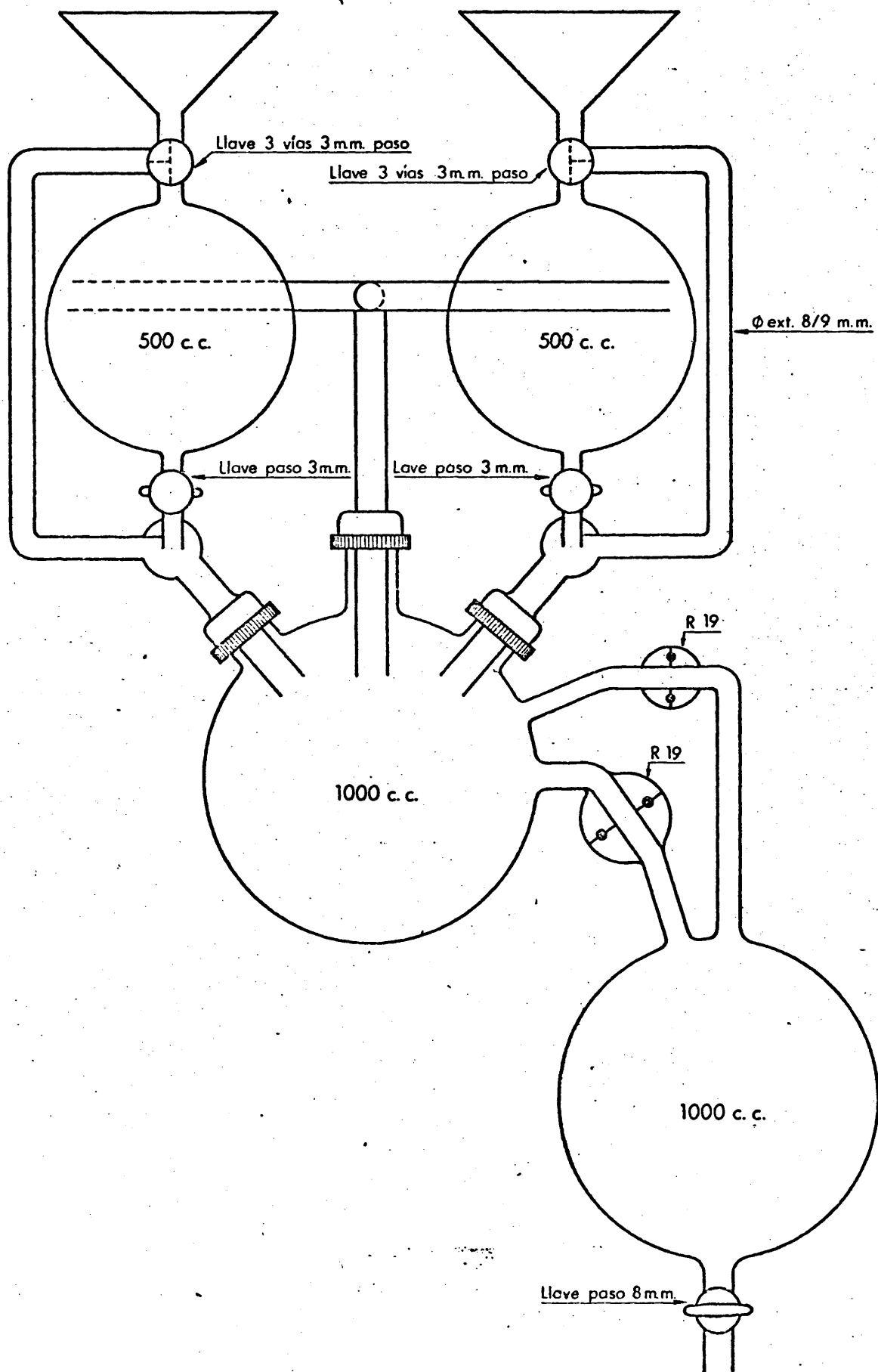


Fig.4.4.- Generador de óxido nítrico.

El cabezal inferior va provisto de las tubuladuras para la entrada de gases, evacuación del líquido, toma de presión manométrica, así como para insertar un termopar calibrado.

La salida de líquido de la columna está regulada por una válvula de flotador y punzón (13), que impide que escape el gas por este conducto, hasta un frasco (14) de 10 litros de capacidad.

En el cabezal superior existen dos tubos con uniones roscadas SQ 13 Quicfik, por los que se introducen las sondas de tubo de acero inoxidable de 1/8 de pulgada y tubuladuras para introducir una alcachofa de vidrio para la distribución del líquido sobre el relleno, salida de gases, toma de manómetro y tubo para alojar un termopar calibrado.

Las tomas de muestras gaseosas se efectuaron a la entrada de los gases a la columna, en dos puntos intermedios (mediante sondas desplazables) y a la salida.

La toma de muestra del líquido se efectuó mediante una bureta conectada mediante una T a la línea de salida.

4.2.- Análisis de los gases nitrosos

Debido a que la reacción de oxidación del NO en fase gaseosa transcurre con velocidad apreciable a temperatura ambiente y aumenta cuando disminuye la temperatura, se descartó la posibilidad de congelar la reacción por enfriamiento rápido de la muestra gaseosa tomada para el análisis.

Quedan, igualmente, descartados los métodos de análisis químicos, como la absorción por reactivos y la va-

loración posterior y los métodos instrumentales como la cromatografía de gases, en los que los tiempos de respuesta o retención son suficientemente altos para que se modifique la composición de los gases.

Se consideró más adecuado para este caso el método espectrofotométrico, con tomas de muestra conectadas directamente al aparato. Con ello se dispuso de un análisis continuo e inmediato suficientemente exacto.

4.2.1.- *Fundamento del método.*- El método analítico empleado se basa en la absorción de luz por el NO_2 , o por el NO_2 y el N_2O_4 , según sea la longitud de onda de la luz incidente dentro del espectro visible-ultravioleta.

Es válido para el análisis del peróxido de nitrógeno y tetróxido de dinitrógeno en cualquier proporción, así como para la determinación conjunta de estos constituyentes y del óxido nítrico, cuando en la mezcla gaseosa a analizar haya exceso de oxígeno con respecto al estequiométricamente necesario para su oxidación completa.

El vapor de agua, el oxígeno, el nitrógeno y los restantes óxidos de nitrógeno no presentan absorción de luz en forma apreciable en esta región del espectro.

Cuando se opera con una longitud de onda en la que no absorbe el N_2O_4 , la presión parcial del NO_2 , viene dada por la ley de Lambert-Beer:

$$P_{\text{NO}_2} = A/L \cdot \epsilon_{\lambda} \text{NO}_2$$

donde:

P_{NO_2} = Presión parcial del NO_2 (mm de Hg).

A = Absorbancia.

L = Paso de luz en cubeta (cm).

$\epsilon_{\lambda \text{ NO}_2}$ = Coeficiente de extinción del NO_2 a la L.O.
 λ , (mm de Hg⁻¹ . cm⁻¹).

Como el equilibrio de dimerización del peróxido de nitrógeno se alcanza instantáneamente, se puede obtener la presión parcial del tetróxido de dinitrógeno en función de la constante de este equilibrio y de la concentración del peróxido por:

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = K_4 \cdot P_{\text{NO}_2}^2$$

Si se opera con luz de longitud de onda a la que absorben ambos constituyentes, teniendo en cuenta que las absorbancias son aditivas, resulta:

$$A_{\text{Total}} = A_{\text{NO}_2} + A_{\text{N}_2\text{O}_4} = (\epsilon_{\lambda \text{ NO}_2} \cdot P_{\text{NO}_2} + \epsilon_{\lambda \text{ N}_2\text{O}_4} \cdot P_{\text{N}_2\text{O}_4}) L$$

Conocidos los respectivos coeficientes de extinción y la constante del equilibrio existente entre dos constituyentes, pueden determinarse sus respectivas presiones parciales.

Una vez obtenidas las lecturas de la absorbancia correspondientes a los óxidos superiores del nitrógeno, se corta rápidamente el paso de gases a través de la cubeta, con lo cual la mezcla gaseosa que contiene evoluciona has-

ta completarse (en presencia de una cantidad suficiente de oxígeno) la oxidación del NO a $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$, prácticamente irreversible a temperatura ambiente.

Cuando se estabilizan las lecturas de absorbancia, se puede concluir que la reacción ha transcurrido en su totalidad y el NO inicial ha pasado a $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$.

Con la expresión de Lambert-Beer se calculan las presiones parciales de los productos de la oxidación que dan el contenido total en óxidos de nitrógeno:

$$P_{\text{NO}_x} = P_{\text{NO}_2} (\text{final}) + 2P_{\text{N}_2\text{O}_4} (\text{final})$$

La diferencia entre el valor de la oxidación total y el obtenido con el flujo gaseoso continuo, en régimen estacionario, corresponde a la presión parcial del óxido nítrico.

$$P_{\text{NO}} = (P_{\text{NO}_2} + 2P_{\text{N}_2\text{O}_4})_{\text{final}} - (P_{\text{NO}_2} + 2P_{\text{N}_2\text{O}_4})_{\text{régimen estacionario}}$$

Los restantes óxidos de nitrógeno, N_2O_3 y N_2O_5 , son constituyentes minoritarios en relación a NO_2 y N_2O_4 . Sus presiones parciales se pueden obtener de forma inmediata a partir de las constantes de sus equilibrios con las anteriormente citadas, ya que estas reacciones evolucionan con suficiente rapidez.

4.2.2.- *Parámetros espectroscópicos.*- Ante la dificultad que entraña el calibrado del aparato en relación a los compuestos a analizar y la comprobación de la ley de Lambert

para este caso en que se manipulan gases tóxicos y corrosivos, y, por otra parte, el no disponer a priori de gases de suficiente pureza ya que la verificación de la pureza de los gases generados no pudo efectuarse hasta disponer del método de análisis, obligó a efectuar una revisión de los datos bibliográficos, a fin de comparar su exactitud y fiabilidad en las condiciones de operación y para el aparato utilizado.

Como criterio general interesa operar con una longitud en la que el valor del coeficiente de extinción presente un máximo.

Por otra parte, la utilización de datos bibliográficos obliga a adoptar una longitud de onda en la que las medidas efectuadas sean lo más independiente posible de la resolución del aparato.

Según Dixon⁶⁰, la influencia de la anchura de rendija espectral sobre los coeficientes de extinción del NO₂ y del N₂O₄ no es significativa a longitudes de onda comprendidas entre 4030 Å y 4800 Å, aunque aumenta rápidamente para longitudes de onda superiores. Pese a ello, a rendijas espectrales inferiores a 15 Å comienza a ponerse de manifiesto la estructura fina de las bandas, aún más evidente con mayor resolución.

En la tabla 4.1, figuran los coeficientes de extinción, obtenidos por Holmes y Daniels⁶¹, definidos por:

$$\epsilon_{\text{NO}_x} = \frac{1}{P_{\text{NO}_x} \cdot L} \cdot \log \frac{I_0}{I}$$

para distintas longitudes de onda, una vez efectuado el cambio de base, ya que en el trabajo original figuran en función del logaritmo neperiano.

La tabla 4.2 resume los datos del coeficiente de extinción obtenidos por Dixon utilizando dos iluminantes - distintos, lámpara de wolframio y lámpara de mercurio.

La coincidencia entre unos y otros es plenamente satisfactoria, y también coinciden los valores representados gráficamente (salvo un evidente error de representación) por Hall y Blacek⁶² de los espectros del NO_2 y N_2O_4 , obtenidos separadamente por medio de un método analógico.

La influencia de la anchura de banda o rendija espectral de aparato frente al coeficiente de extinción es - tanto más acusada cuanto mayor es la longitud de onda.

A longitudes de onda próximas a $400 \text{ m}\mu$, los resultados obtenidos empleando como iluminante lámpara de mercurio (anchura de banda de unos 40 \AA) no muestran diferencias significativas.

La ley de Lambert-Beer^{63,64} se cumple con suficiente aproximación ya que los valores de $\ln I/I_0$ frente a las presiones parciales del NO_2 en mm de mercurio, presentan una desviación media de $\pm 0,023$ unidades de la escala de tramitancias, respecto a la línea recta, a presiones de este - constituyente comprendidas entre 4 y 30 mm de Hg.

La desviación media que corresponde al N_2O_4 fue de $\pm 0,018$ unidades de la escala de tramitancias. Ambas determinaciones fueron efectuadas en cubetas de 2,75 cm de paso de luz.

4.2.3.- *Aparato de análisis y modus operandi.*- La medida de la absorbancia de los gases se efectuó con un espectrofotómetro visible-ultravioleta de la casa Beckman, modelo B, cuyo compartimiento de muestras fue adaptado para alojar cu

betas de flujo continuo.

Se utilizaron cubetas de flujo de forma cilíndrica, marca Thermal Syndicate Ltda., referencia CS2 y CS3, de vidrio óptico y de 50 y 10 milímetros de paso de luz, respectivamente, con el fin de cubrir el intervalo de presiones parciales en los gases a analizar en las mejores condiciones de sensibilidad.

En el transcurso de cada experimento se efectuaron medidas de la absorbancia de los gases a la entrada y salida de la columna, así como en dos puntos intermedios de la misma, captando en estos la muestra mediante dos sondas.

Una vez montadas las cubetas y comprobadas sus tramitancias a fin de evitar los errores que pudieran resultar por ensuciamiento durante su instalación, se deja pasar la corriente gaseosa mediante un sistema de llaves de cuatro vías Drac, tipo "by pass", y se aguarda hasta que se estabiliza la medida.

Anotada la medida en flujo continuo, se corta rápidamente el paso de la corriente gaseosa y se aguarda hasta que la estabilización de la medida indica la oxidación total de los óxidos inferiores. De esta manera, según lo anteriormente expuesto, se tienen los valores de la absorbancia que corresponden a los óxidos superiores y al total de los óxidos de nitrógeno.

Durante la medida en flujo continuo se midió el caudal de los gases que pasan a través de la cubeta, por medio de un caudalímetro de desplazamiento de burbuja.

De esta manera, se pudo comprobar que los tiempos de residencia de los gases en el circuito de análisis han sido inferiores a los que corresponden a 1 cm de la columna

de absorción, siendo, por tanto, pequeña la alteración experimentada en su grado de oxidación.

Finalizadas las lecturas, se comprobó nuevamente la tramitancia de las cubetas por si se hubiera condensado agua o ácido nítrico sobre ellas, desechando las medidas en las que la variación de esta magnitud haya sido superior al 1% en la escala de tramitancias.

Periódicamente se calibró el instrumento utilizando como patrón una disolución de 40 mg/litro de cromato potásico en hidróxido potásico 0,5N, con cubetas de 1 cm de poro de luz, siguiendo el método propuesto por Rao⁶⁵, no observándose alteraciones significativas en las posiciones de los máximos de absorción de estas disoluciones.

TABLA 4.1

Coeficientes de extinción de los óxidos de nitrógeno frente a la longitud de onda

λ (m μ)	ϵ_{NO_2} (mm de Hg ⁻¹ . cm ⁻¹)	$\epsilon_{\text{N}_2\text{O}_4}$ (mm de Hg ⁻¹ . cm ⁻¹)	$\epsilon_{\text{N}_2\text{O}_3}$
436	0,00834		0
405	0,00938		0
366	0,00812	0,00578	0
334	0,00564	0,00651	0
313	0,00335	0,00571	0
302	0,00238	0,00370	0
280	0,00114	0,00755	0,00126
265	0,00059	0,01055	0,00273

TABLA 4.2

Coeficientes de extinción del peróxido de nitrógeno
según la anchura de banda espectral

(mμ)	ϵ_{NO_2} (mm de Hg ⁻¹ . cm ⁻¹)	
	Lámpara de mercurio (≈40Å)	Lámpara de wolframio (≈15Å)
405	0,0093	0,0093
435,9	-----	0,0085
433,9 - 435,9	0,0098	-----

4.3.- Características del relleno

Los rellenos de anillos de malla son el punto clave de nuestra experimentación; para ella se han utilizado mallas de acero inoxidable, tipo 18/10, que corresponden al AISI-304.

En el transcurso de esta investigación se compararon por medio de un microscopio las superficies de los anillos utilizados con otros nuevos, no apreciándose alteraciones en la superficie de los hilos por efectos de corrosión.

Siguiendo las conclusiones de los trabajos anteriormente realizados en la Cátedra de Química Industrial, se centró el estudio en los anillos contruídos en mallas de luces comprendidos entre 0,1 mm y 0,25 mm, los cuales presentan una eficacia máxima en la absorción con película gaseosa controlante.

En el cuadro adjunto figuran las características de las mallas utilizadas.

Características de las mallas

Designación	Número de hilos por cm	Luz de malla mm	Diámetro del hilo mm	Superficie libre(%)
M-160	59,11	0,103	0,07	35,2
M-120	44,33	0,14	0,09	37,1
M-100	36,94	0,17	0,11	36,6
M-70	25,86	0,24	0,16	36,6

En su designación se ha conservado la del fabricante, S.A. UGINOX, que no coincide exactamente con el número de hilos por pulgada.

Los anillos de malla del tipo Raschig fueron contruidos manualmente enrollando rectángulos de malla, previamente cortados, de 17,0 x 5 mm, sobre una varilla de 5 mm de diámetro. Así pues, su diámetro es aproximadamente igual a su altura, 5 mm, quedando superpuestas las mallas en medio mm, en la zona de unión lateral. En total se construyeron por este procedimiento unos veinte mil anillos de malla.

Los anillos Raschig contínuos utilizados en la experimentación, están contruidos en vidrio, y sus dimensiones son 5 mm de diámetro, igual a su altura, y 0,5 mm de espesor de pared.

La superficie específica del relleno, contando como tal la que corresponde a las dos caras de la superficie lateral de los anillos, considerados contínuos, es de 48,75 dm^2/dm^3 ,

La porosidad, ϵ , se define el volumen libre y el volumen total d valores de la siguiente tabla.

RELLENO	RASCHIG	M-160	M-
POROSIDAD	0,70	0,905	0,

nte entre
iene los

M-70
0,934

La altura de relleno en la para alcanzar la cual se emplearon caso.

100 cm,
en cada

4.4.- Técnica de trabajo y condición

Con la instalación experime llevado a cabo los ensayos como se in

se han
nación.

La torre se carga de anillo miento, consistente en inundarla de ag de el borde superior. Posteriormente, con abundante agua a fin de que se as completando hasta la misma altura en

o procedi
caer des
relleno
tivamente

Con anterioridad, el relleno con percloroetileno y disoluciones de do con agua a fin de eliminar la gras llas que pudiera alterar sus caracter

lavado
enjuaga-
n las ma-
nectación.

La fijación de las sondas p tras gaseosas durante la carga del re ción delicada que se efectuó cuidados que los anillos se asentaran en torno

o mues-
opera-
conseguir
tando que

se formara una zona de drenado preferente en el relleno.

Las operaciones previas a la de puesta en funcionamiento del aparato, tales como la carga del generador con los reactivos, preparación de la mezcla frigorífica en el dispositivo de purificación, conexión de los aparatos eléctricos para su estabilización antes de iniciar las medidas experimentales, fueron resumidas en un pequeño diagrama - PERT, a fin de reducir el tiempo necesario para tales operaciones.

Igualmente, durante la experimentación se ha seguido una secuencia de trabajo resumida en la tabla de comprobaciones, tales como temperatura en el circuito termostático, estabilidad y puesta en cero del espectrofotómetro, verificación de cubetas y temperatura en la columna.

Una vez efectuadas las verificaciones, se procedía al ajuste final de los caudales de gas y de líquido a los valores seleccionados, aguardando cinco minutos antes de efectuar la primera medida de la absorbancia del gas a la salida del sistema.

Posteriormente, se efectuaron los análisis de los gases a la entrada, en dos puntos intermedios de la columna y nuevamente a la salida, repitiéndose los análisis al menos dos veces en el transcurso de cada experimento.

La presión parcial del total de los óxidos de nitrógeno a la entrada de la columna se ha tomado igual a la presión parcial del amoníaco adoptada por Lladó, a fin de utilizar sus datos para la interpretación de los mecanismos existentes en la absorción de los óxidos de nitrógeno y disponer, por otra parte, de cifras comparativas.

Con estos caudales se observó que el mojado del

relleno era uniforme y por otra parte, cubren un entorno su ficientemente amplio para nuestros propósitos.

Para caudales de agua superiores de 0,2 litros/min, se apreció un mojado suficiente de los anillos Raschig compactos, por lo que se estimó que el caudal de agua de 0,3 litros/min era, para todos los caudales gaseosos y todos los rellenos, superior al caudal mínimo de mojado ya que los anillos de malla muestran unas características de humec tación notablemente mejores a los compactos.

Mediante ensayos previos se comprobó que estos caudales de gas y líquido eran viables para la experimentación, por cuanto la concentración de los gases a la salida de la columna era suficientemente alta para ser analizada sin grandes errores, y además, no se agotaba excesivamente la fase gaseosa, con lo que se podía apreciar perfectamente la diferencia entre los distintos experimentos planeados.

La concentración total en gases nitrosos que se introducían en el sistema de oxidación-absorción fue, en to dos los casos, del 10% en volumen, variándose el grado de oxidación mediante la modificación del volumen en las cámaras de oxidación previa.

Para cada uno de los caudales de gas y de líquido, se estudió la absorción de los gases de tres grados de oxidación distintos, comprendidos entre 60 y 90%, determinándose por análisis el grado de oxidación que realmente se alcanzó en cada caso.

La situación de las sondas fue fijada, después de efectuar varios tanteos, en 10 y 25 cm, contados desde la base de la columna; tales posiciones permitían adecuar las tomas de análisis a las variaciones experimentales en la concentración de los gases durante su paso por la columna,

obteniéndose cuatro composiciones que corresponden a la entrada, salida y a las dos sondas suficientemente espaciadas para trazar, sin gran error, la curva operativa de la absorción.

Las determinaciones experimentales comprendieron la medida de las composiciones gaseosas en cuatro puntos de la columna, para cada una de las relaciones de caudales gas/líquido y para cada uno de los grados de oxidación de los gases, en dos series independientes entre sí. En el transcurso de ella se efectuaron, al menos, dos medidas de absorbancia de los gases en cada punto de análisis.

El valor medio de la absorbancia se calculó a partir de un número mínimo de cinco valores. Una vez calculada la media se rechazó el valor de máxima desviación respecto a ella, y tomándose el valor medio con esta exclusión se determinaron las concentraciones gaseosas.

4.5.- Variables operativas

Caudales iniciales de aire a 25 °C (l/min):

G_{1A}	G_{2A}	G_{3A}	G_{4A}
13.5	18.0	20.7	24.3

Caudales iniciales de NO a 25 °C (l/min):

$G_1 \text{ NO}$	$G_2 \text{ NO}$	$G_3 \text{ NO}$	$G_4 \text{ NO}$
1,5	2,0	2,3	2,7

Caudales gaseosos iniciales a 25 °C (l/min):

G_1	G_2	G_3	G_4
15	20	23	27

Caudales de agua (l/min):

L_1	L_2	L_3
0,30	0,40	0,60

Grado de oxidación de los gases a la entrada de la columna.
Se determinó por análisis, siendo los valores próximos a:

ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3
90%	75%	65%

La concentración del NO en los gases que se introducen en la cámara de oxidación previa fue en todos los casos del 10% en volumen.

Designación de experimentos.

Cada ensayo fue designado con un número de cuatro cifras, de las cuales la primera corresponde al relleno:

Anillos Raschig = 1
Anillos M-160 = 2
Anillos M-120 = 3
Anillos M-100 = 4
Anillos M-70 = 5

la segunda al grado de oxidación, la tercera al caudal de gas y la cuarta al caudal de líquido.

Así, pues, el ensayo designado por 4,1,2,3 corresponde: a anillos M-100, el grado de oxidación al intermedio ($\approx 75\%$), y los caudales de gas y de líquido son $G_2 = 20$ l/min y $L = 0,60$ l/min, respectivamente.

4.6.- Régimen fluidodinámico. Puntos de carga e inundación

Los límites de carga e inundación y las caídas de presión que tienen lugar en la columna son datos imprescindibles en relación a las aplicaciones tecnológicas de los rellenos; además, en trabajos anteriores de Vian y col. se ha propuesto la existencia de distintos tipos o regímenes de contactos interfásicos que justifican el mejor rendimiento alcanzado cuando se utilizan rellenos de malla.

Por ello, cabe esperar que cualquier modificación del régimen de contacto traiga consigo una variación en el régimen energético que presentan las corrientes en circulación a través de la columna.

Como medida indirecta de la energía necesaria para que tenga lugar esta circulación se ha tomado, como es habitual, la pérdida de carga que experimenta el gas por unidad de altura del relleno.

Si se considera que la columna es un lecho poroso, tal magnitud viene dada en ausencia de fase líquida por la ecuación de Ergun⁶⁶:

$$\frac{\Delta h}{Z} = 150 \frac{1-\epsilon^2}{\epsilon^3} \frac{\mu}{d_e \rho g} v_o + 1,75 \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \frac{1}{d_e g} v_o^2$$

El primer miembro representa la pérdida de carga en metros de fluido por metro de relleno, como función de la porosidad del relleno, ϵ , de la viscosidad, μ , en poises, y de la densidad del fluido, ρ , en utm/m^3 . El primer término del segundo miembro, proporcional a la velocidad con que pasaría el gas caso de no existir el sólido, expresa la pérdida de carga debida a la viscosidad del fluido y coincide con el valor obtenido a partir de las ecuaciones de Carman y Kozeny. El segundo de los términos refleja la caída de presión debida a efectos cinemáticos, y muestra coincidencia con la ecuación de Burke.

Los efectos de viscosidad son poco significativos cuando se alcanza el régimen turbulento, de manera que para cada tipo de relleno y en ausencia de fase líquida, la caída de presión es proporcional al cuadrado de la velocidad de paso de gas. Como consecuencia de la circulación del líquido sobre el relleno, aumenta la constante de proporcionalidad.

Cuando aumenta la velocidad de paso del gas, llega a alcanzarse un valor, para cada caudal de la corriente líquida en el que la proporcionalidad existente entre la pérdida de carga y el cuadrado de la velocidad de paso del gas deja de verificarse, desplazándose a potencias superiores al cuadrado. En este punto, denominado de carga o arrastre, se unen a las pérdidas por efectos cinemáticos otras debidas a interacciones entre el gas y el líquido que provocan cambios notables en la interfase.

Cabe destacar entre las características que presentan los rellenos de malla, la porosidad y rugosidad. La primera de ellas está, evidentemente, relacionada con la luz de malla y con el diámetro del hilo que la forma.

Al propio tiempo, la luz de malla determina la -

continuidad o discontinuidad de la película de líquido que desciende sobre la malla y el posible paso a su través, tanto del gas por burbujeo, como del líquido al gotear por percolación.

Otro efecto de las mallas es aumentar la retención estática (cantidad de líquido retenido por el relleno al cortarse las corrientes de gas y líquido). También la retención dinámica (análoga a la anterior pero con la columna en funcionamiento).

A su vez, los efectos cinemáticos que provoca la corriente gaseosa pueden agruparse en dos tipos: Los debidos al impacto del gas sobre el relleno y que pensamos que resulta poco importante, y los provocados por la diferencia de velocidades, y por tanto, de presión existente entre las caras interior y exterior de los anillos y que al existir la posibilidad de una circulación de líquido a través de la malla, trae como consecuencia la renovación de la película que se extiende sobre la superficie exterior del relleno, mucho más activa en la transferencia de materia.

Los efectos del gradiente de velocidad (diferencia de presiones entre las caras internas y externas del anillo por efecto de Venturi) están dirigidas perpendicularmente a la superficie y en el sentido de las velocidades decrecientes.

Las fuerzas de rozamiento provocadas por la corriente gaseosa son tangenciales se oponen al descenso del líquido sobre el relleno.

La resultante de ambas fuerzas tiende a originar una deformación del área de contacto gas-líquido, lo que sugiere una pérdida de energía igual a la variación de la energía superficial libre.

Cuando se supera la adherencia entre el líquido y los cuerpos de relleno se produce la rotura de la película, el paso del gas a través de la malla y, ocasionalmente, la proyección de gotas de líquido a la corriente gaseosa.

El aporte del líquido hace que se renueve la película produciéndose roturas y renovaciones en su discurrir sobre el relleno.

El factor de rozamiento disminuye a medida que la superficie del relleno es más lisa, ya que las rugosidades de los anillos motivan la formación de ondulaciones en la superficie del líquido, tanto más pronunciadas cuanto mayor es la luz de malla, y con ella, por construcción, el diámetro del hilo.

Al propio tiempo, la permeabilidad es mayor cuando lo es la luz de malla y, por tanto, la superficie libre que carece de un medio material que soporte a la película del líquido descendente.

Para el análisis de los fenómenos anteriormente expuestos, se han medido las pérdidas de carga para distintos caudales de gas y de líquido, representándose la caída de presión (en mm de columna de agua) frente al grupo $\left((1-\epsilon)/\epsilon^3 \right) v_o^2$, en escalas doble logarítmicas.

Se comprobó la existencia de un primer tramo en el que los datos se ajustan a una recta de pendiente igual a uno, en el segundo tramo -también sensiblemente recto- la pendiente tiene valores superiores a la unidad, y por último, un tercer tramo rectilíneo con pendientes mayores a las anteriores.

Así, pues, hasta una determinada velocidad de paso del gas, para cada caudal de líquido existe proporcionali-

dad entre la pérdida de carga y el término $((1 - \epsilon)/\epsilon^3)v_o^2$. En el punto de carga deja de ser válida la proporcionalidad anterior, desplazándose a potencias superiores al cuadrado de la velocidad lineal del gas. El punto en que se inicia la tercera discontinuidad en la pendiente de la representación doble logarítmica corresponde al punto de inundación.

Una vez determinados los caudales gaseosos correspondientes al punto de carga a partir de la intersección de las rectas de mejor ajuste gráfico a los dos primeros tramos, para cada uno de los siguientes caudales de agua:

$$G_{L\ 1} = 0,30 \text{ litros/minuto}$$

$$G_{L\ 2} = 0,40 \quad " \quad "$$

$$G_{L\ 3} = 0,60 \quad " \quad "$$

se procedió al ajuste analítico de las pérdidas de carga frente a $((1 - \epsilon)/\epsilon^3)v_o^2$, con el caudal de agua como parámetro.

Las ecuaciones ajustadas ponen de manifiesto que si bien los anillos Raschig continuos muestran pérdidas de carga más elevadas que los de malla, ésto es debido a su menor porosidad, ya que comparadas las porosidades de cada relleno en términos del factor: $(1-\epsilon)/\epsilon^3$ resulta que para iguales valores del producto $((1-\epsilon)/\epsilon^3)v_o^2$, las pérdidas de carga son inferiores a cualquiera de los rellenos de malla estudiados. Y, asimismo, que la caída de presión, a igualdad de valores de este producto, aumenta con la luz de malla.

La justificación de estos hechos se encuentra en la superposición de los efectos anteriormente descritos, debidos a la rugosidad y a la permeabilidad de las mallas.

Al comparar los caudales de gas en los puntos de carga -para cada caudal de líquido- de los distintos relle-

nos estudiados se observa que los rellenos de malla presentan, en valores absolutos, límites superiores a relleno compacto. No obstante, cuando la comparación se efectúa en función de $((1-\epsilon)/\epsilon^3)v_o^2$, se invierten los términos, es decir, el relleno compacto es el de límites de carga más elevado.

En este caso, la variación de los puntos de carga con la luz de malla no es uniformemente decreciente como cabría deducir del aumento experimentado por la caída de presión, sino que muestra un mínimo para el relleno 120, aumenta en el 100, para decrecer, a continuación, en el 70.

La rugosidad, permeabilidad y retención dinámica de líquido por el relleno, desempeñan efectos importantes en este fenómeno. Así, el efecto del aumento de la rugosidad relativa con la luz de malla es más significativa en relación a las pérdidas de carga, pero en los límites de carga tiene mayor importancia la retención dinámica de líquido por efectos capilares más acusados que presentan las mallas de menor luz.

En los puntos de inundación se aprecia un comportamiento análogo al observado en los límites de carga.

Cabe, también, señalar que las desviaciones que muestran las representaciones gráficas de las pérdidas de carga frente a $((1-\epsilon)/\epsilon^3)v_o^2$, con respecto a la línea recta en los puntos inmediatamente inferiores al de carga son más acusadas en los rellenos de mallas intermedias, lo que indica una mayor inestabilidad de la película líquida que pudiera coincidir con la presencia de los regímenes de contacto singulares que exaltan la eficacia en la transferencia.

Los resultados experimentales obtenidos para el sistema agua-aire se ajustan a la siguiente ecuación general:

$$\frac{\Delta h}{z} = a \left(1 + \frac{Q_L}{S} \right)^b \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \right) V_o^2$$

donde:

$\Delta h/z$ = Pérdida de carga (mm de agua/m de relleno).

Q = Caudal de agua (l/min).

S = Sección transversal (dm^2).

ϵ = Volumen libre por unidad de volumen de relleno.

V_o = Velocidad lineal que alcanzaría el gas en columna vacía (m/min).

a = Constante característica del relleno, cuyos valores se recogen en la tabla.

b = Constante característica del relleno, dada por: $b = 1,25 - (d_n/L)$.

El término d_n/L puede considerarse un factor de rugosidad del relleno, que adopta para los rellenos continuos el valor cero.

d_n = Diámetro del hilo de la malla (mm).

L = Luz de malla (mm).

Constantes características del relleno

	R	M-160	M-120	M-100	M-70
a	0,105	0,232	0,272	0,404	0,460
b	1,25	0,57	0,607	0,603	0,584

TABLA 4.3

Relleno: Anillos Raschig

Pérdidas de carga

G_v (l/min)	$\frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} v_o^2$ (m/min) ²	ΔpL_1	ΔpL_2	ΔpL_3
		mm de agua/m de relleno		
10	55,55	24	38	52
11	66,97	29	46	61
12	79,70	34	52	76
13	93,54	39	62	88
14	108,48	46	71	103
15	124,51	52	82	115
16	141,68	59	90	130
17	159,95	68	100	172
18	179,32	77	109	234
19	199,81	86	115	372
20	221,37	92	160	545
21	244,07	100	190	---
22	267,87	105	280	---
23	292,80	140	420	---
24	318,84	160	510	---
25	345,90	210	---	---

Ecuaciones ajustadas a valores inferiores al punto de carga:

$$\Delta pL_1 = 0,421 \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} v_o^2 \quad (\text{D.t.} = 0,011)$$

$$\Delta pL_2 = 0,651 \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} v_o^2 \quad (\text{D.t.} = 0,040)$$

$$\Delta pL_3 = 0,951 \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} v_o^2 \quad (\text{D.t.} = 0,05)$$

TABLA 4.4

Relleno: Anillos A-160

Pérdidas de carga

G_v (l/min)	$\frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} v_o^2$ (m/min) ²	ΔpL_1	ΔpL_2	ΔpL_3
		mm de agua/m de relleno		
15	18,52	9	10	12
16	21,05	10	11	13
17	23,80	11	13	15
18	26,70	12	14	16
19	29,70	14	15	18
20	32,95	15	17	19
21	36,30	16	18	21
22	39,84	18	20	23
23	43,55	19	22	25
24	47,42	21	23	25
25	51,45	22	25	29
26	55,65	23	28	33
27	60,01	24	32	27
28	64,54	30	36	42
29	69,23	33	41	47
30	74,01	38	46	53
31	79,11	41	52	61

Ecuaciones ajustadas a valores inferiores al punto de carga:

$$\Delta pL_1 = 0,448 \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} v_o^2 \quad (\text{D.t.} = 0,024)$$

$$\Delta pL_2 = 0,517 \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} v_o^2 \quad (\text{D.t.} = 0,022)$$

$$\Delta pL_3 = 0,603 \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} v_o^2 \quad (\text{D.t.} = 0,039)$$

TABLA 4.5

Relleno: Anillos A-120

Pérdidas de carga

G_v (l/min)	$\frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} v_o^2$ (m/min) ²	ΔpL_1 mm de agua/m de relleno	ΔpL_2 mm de agua/m de relleno	ΔpL_3 mm de agua/m de relleno
15	18,23	9	12	14
16	20,75	11	14	15
17	23,42	13	15	17
18	26,26	14	16	18
19	29,26	15	18	20
20	32,42	16	19	22
21	35,74	18	20	26
22	39,23	19	21	29
23	42,88	20	26	33
24	46,69	20	31	38
25	50,65	27	35	45
26	54,74	31	43	51
27	59,09	36	49	59
28	63,55	41	54	72
29	68,17	50	63	--
30	72,95	54	76	--
31	77,90	68	91	--
32	83,00	83	--	--

Ecuaciones ajustadas a valores inferiores al punto de carga:

$$\Delta pL_1 = 0,502 \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} v_o^2 \quad (\text{D.t.} = 0,036)$$

$$\Delta pL_2 = 0,622 \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} v_o^2 \quad (\text{D.t.} = 0,048)$$

$$\Delta pL_3 = 0,723 \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} v_o^2 \quad (\text{D.t.} = 0,034)$$

TABLA 4.6

Relleno: Anillos M-100

Pérdidas de carga

G_v (l/min)	$\frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} v_o^2$ (m/min) ²	ΔpL_1 mm de agua/m de relleno	ΔpL_2 mm de agua/m de relleno	ΔpL_3 mm de agua/m de relleno
15	15,81	13	15	17
16	17,99	14	17	19
17	20,31	16	19	22
18	22,77	18	21	24
19	25,37	20	23	27
20	28,11	23	25	30
21	31,00	25	28	33
22	34,02	27	31	36
23	37,18	30	33	39
24	40,50	31	35	43
25	43,93	35	38	47
26	47,51	38	42	59
27	51,24	41	45	56
28	55,11	44	47	58
29	59,11	47	49	61
30	63,26	51	53	69
31	67,55	54	56	83
32	71,98	58	62	95
33	76,55	61	67	123
34	86,11	69	73	184
35	91,10	73	78	235
36	101,50	89	93	---
37	106,90	93	98	---
38	112,47	99	128	---
39	118,16	103	219	---
40	124,00	108	---	---

Ecuaciones ajustadas a valores inferiores al punto de carga:

$$\Delta pL_1 = 0,802 \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} v_o^2 \quad (\text{D.t.} = 0,027)$$

$$\Delta pL_2 = 0,898 \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} v_o^2 \quad (\text{D.t.} = 0,025)$$

$$\Delta pL_3 = 1,059 \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} v_o^2 \quad (\text{D.t.} = 0,027)$$

TABLA 4.7

Relleno: Anillos M-70

Pérdidas de carga

G_v (l/min)	$\frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} v_o^2$ (m/min) ²	ΔpL_1 mm de agua/m de relleno	ΔpL_2 mm de agua/m de relleno	ΔpL_3 mm de agua/m de relleno
15	9,67	7	9	12
16	11,02	9	12	14
17	12,45	10	13	15
18	13,95	12	14	17
19	15,54	13	16	19
20	17,22	14	18	21
21	19,00	15	20	23
22	20,83	17	22	26
23	22,78	19	24	28
24	24,81	21	26	31
25	26,91	22	29	34
26	29,11	24	31	37
27	31,39	25	33	39
28	33,76	27	35	42
29	36,21	29	38	47
30	38,75	31	41	53
31	41,38	33	54	75
32	44,10	35	64	--
33	46,90	37	--	--
34	49,80	38	--	--
35	52,84	42	--	--
36	55,86	45	--	--
37	58,95	52	--	--
38	62,18	64	--	--
39	65,50	73	--	--
40	68,90	--	--	--

Ecuaciones ajustadas a valores inferiores al punto de carga:

$$\Delta pL_1 = 0,8055 \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} v_o^2 \quad (\text{D.t.} = 0,029)$$

$$\Delta pL_2 = 1,049 \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} v_o^2 \quad (\text{D.t.} = 0,019)$$

$$\Delta pL_3 = 1,279 \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} v_o^2 \quad (\text{D.t.} = 0,045)$$

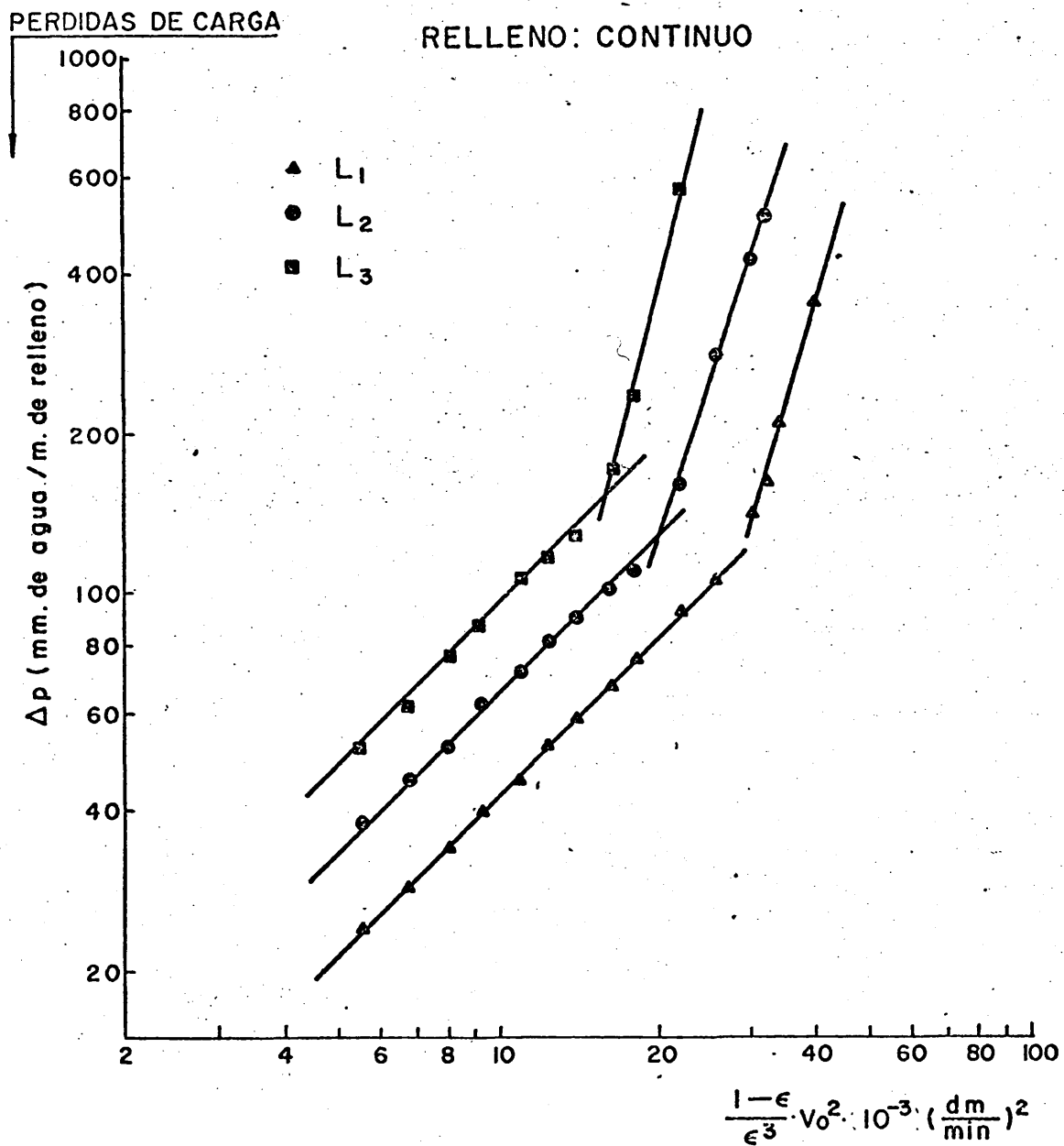


Fig.4.5. Pérdida de carga en función de la velocidad lineal del gas.

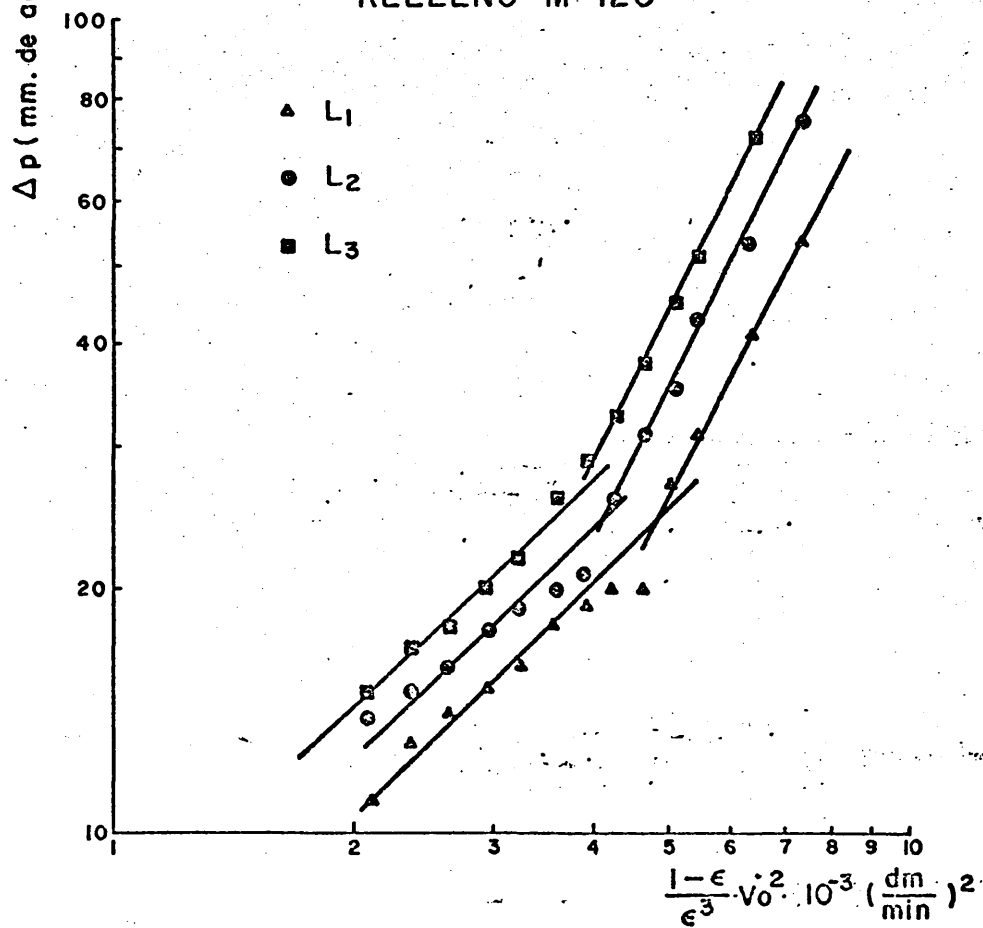
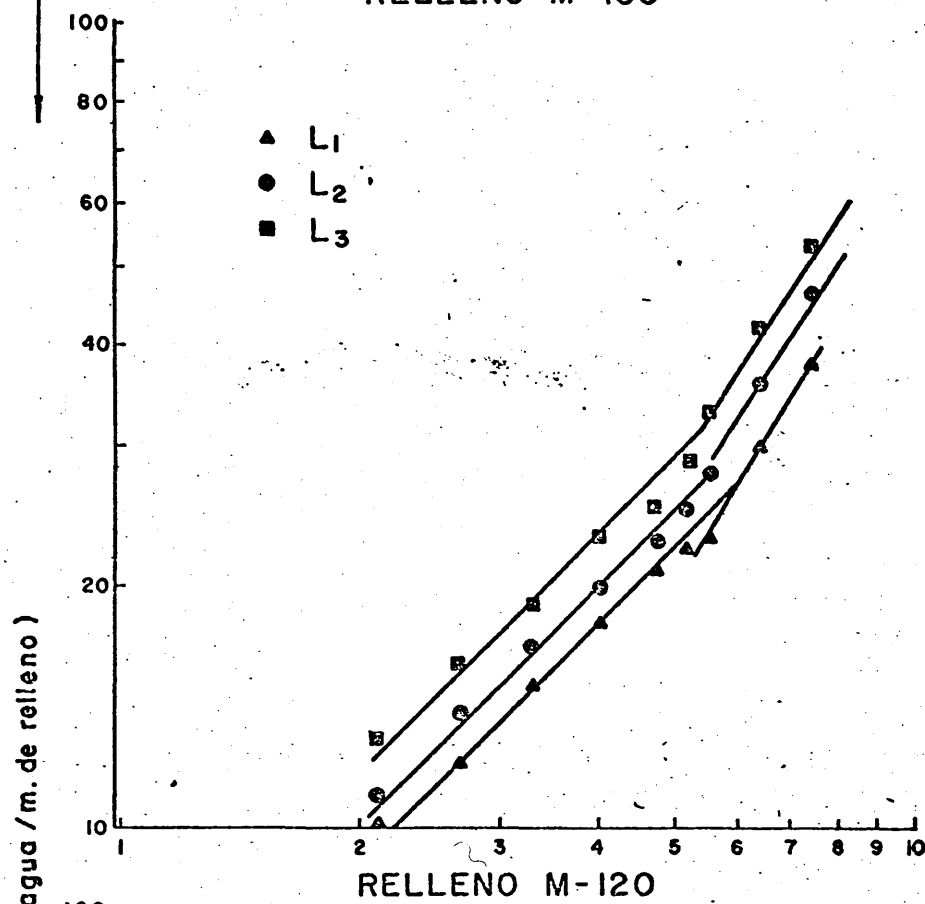


Fig.4.6. Pérdida de carga en función de la velocidad lineal del ga

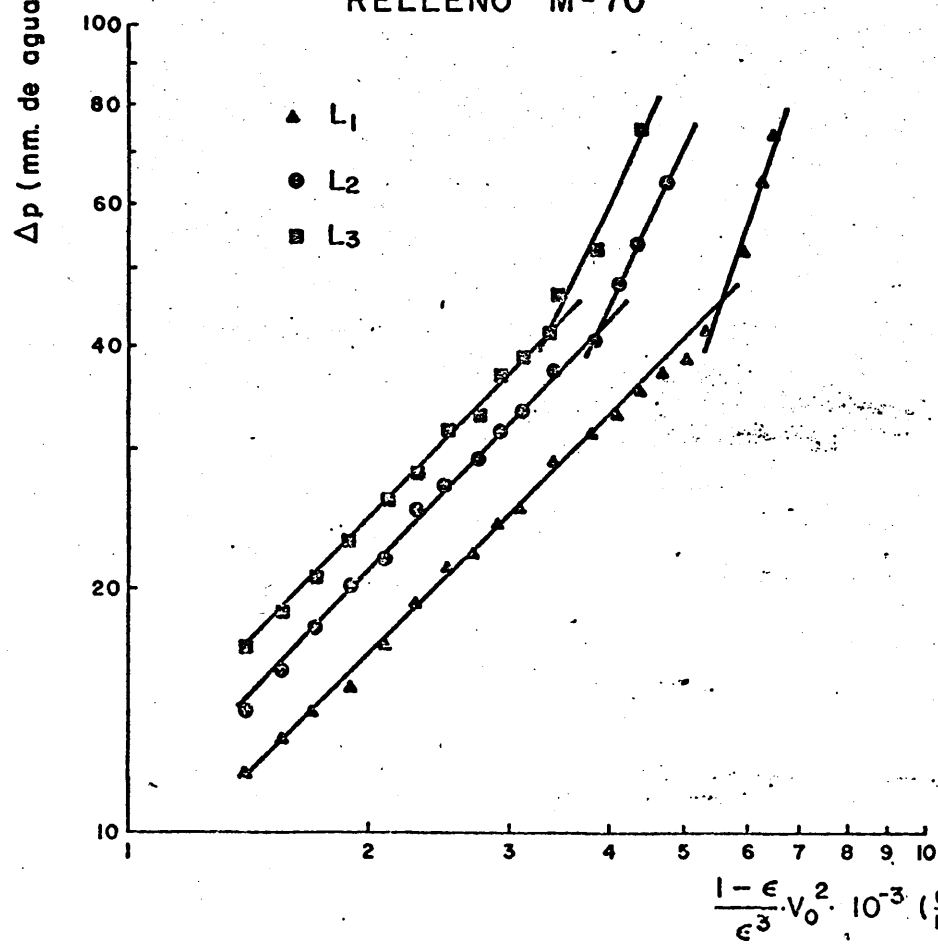
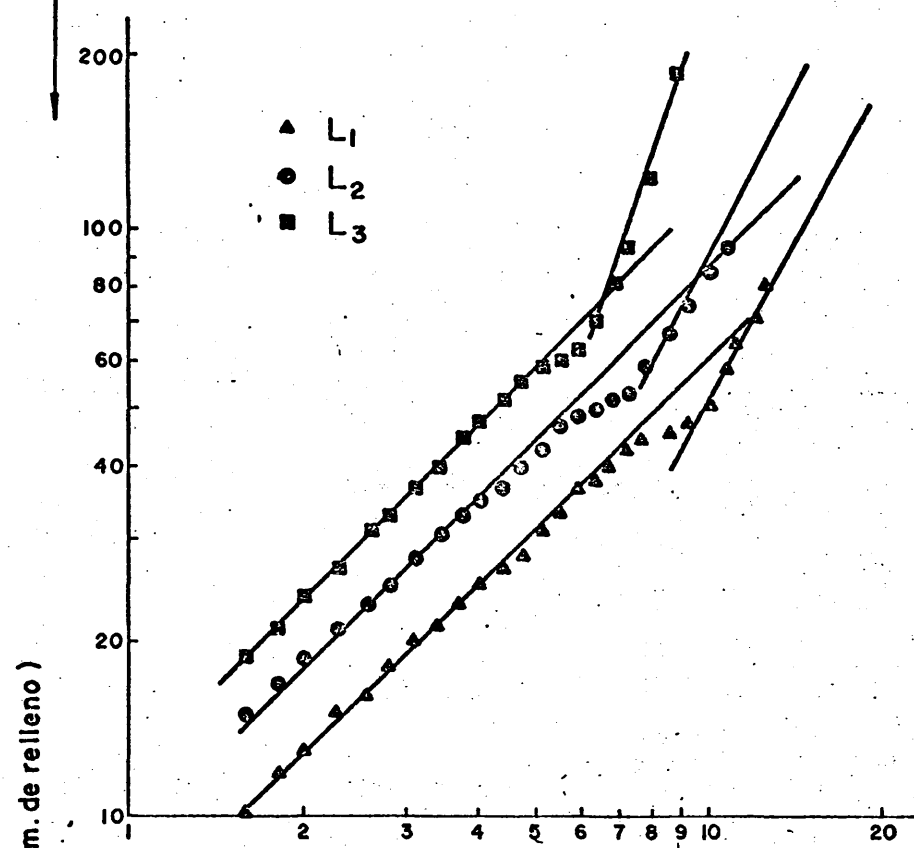


Fig.4.7. Pérdida de carga en función de la velocidad lineal del gas.

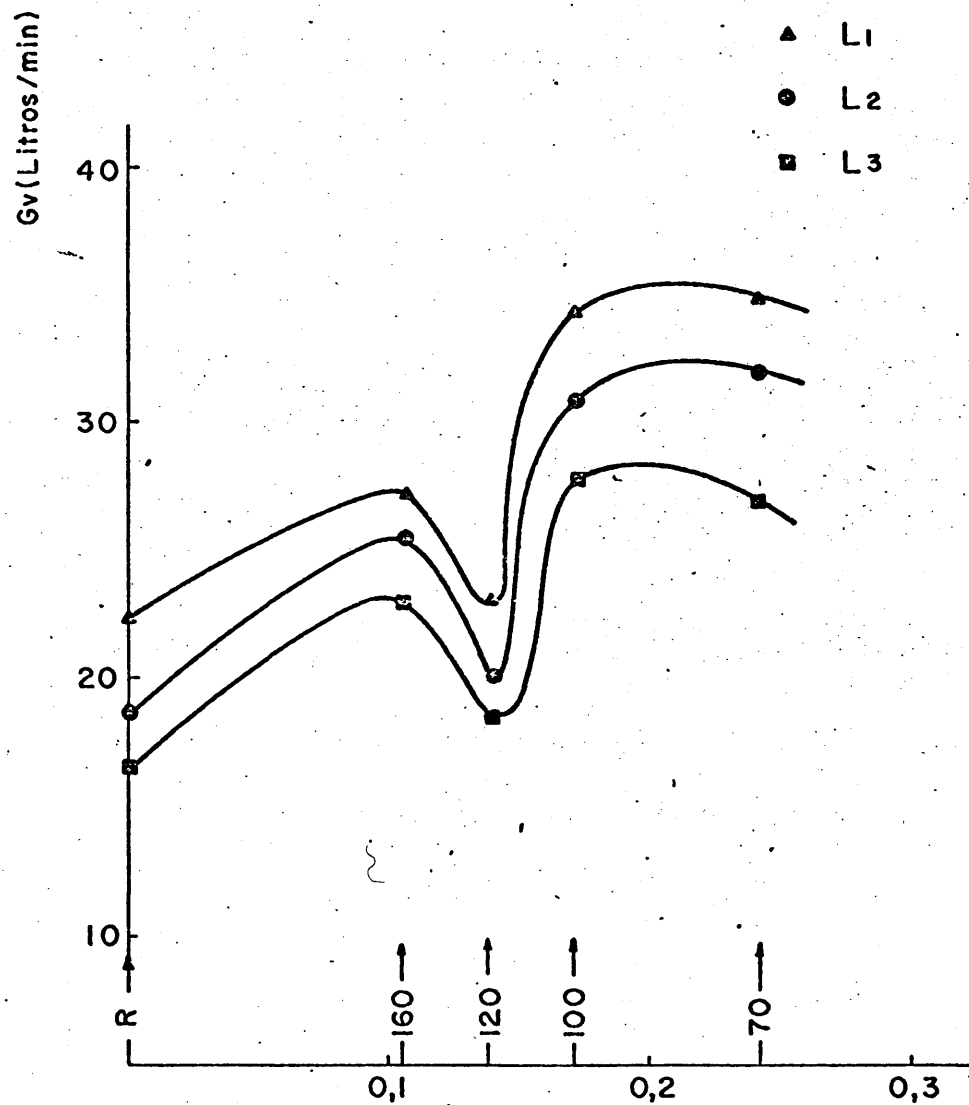


Fig.4.8

CAUDALES EN LOS PUNTOS GRAFICOS DE CARGA, FRENTE A LUZ DE MALLA DEL RELLENO.

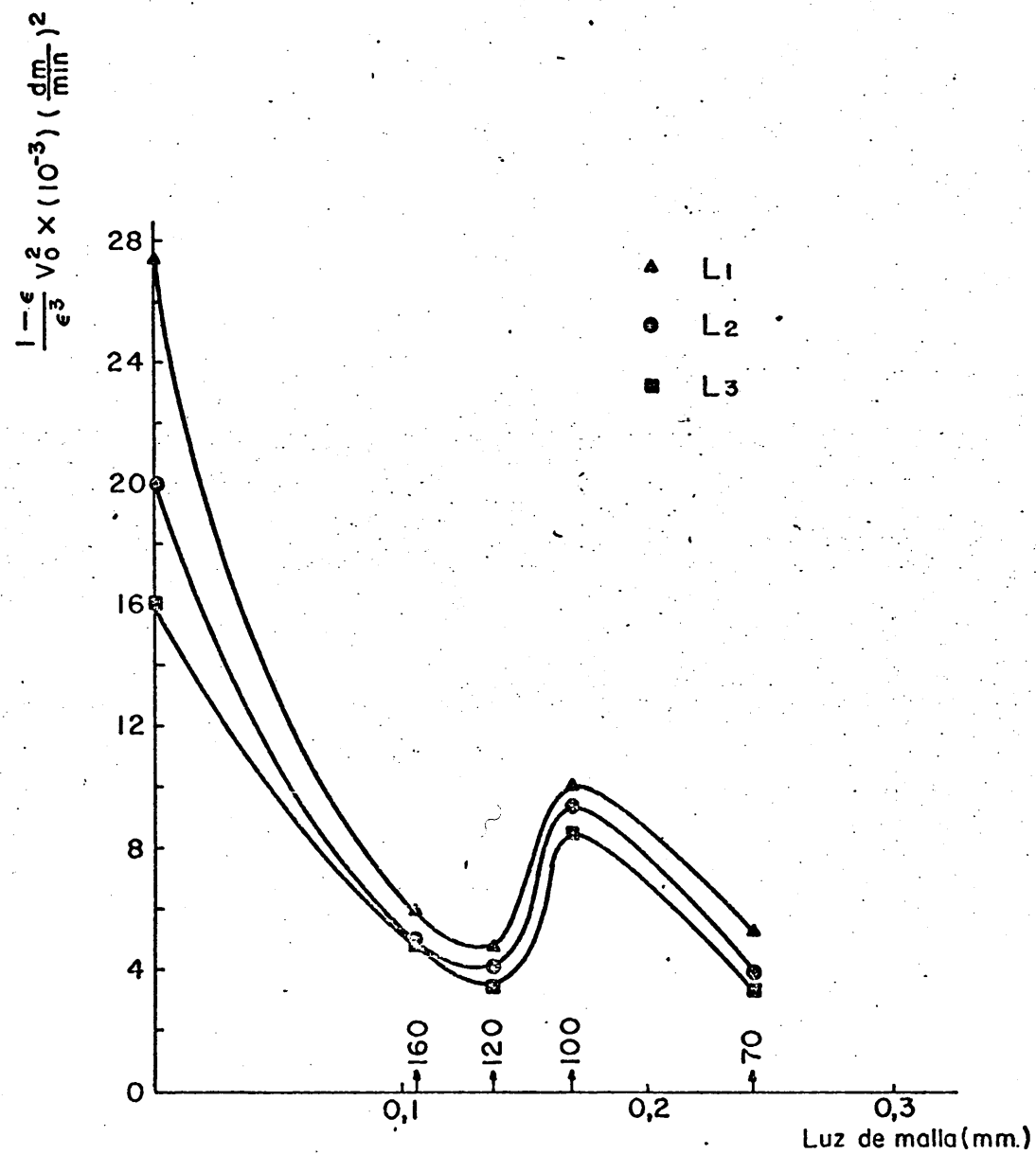


Fig.4.9.- PUNTOS DE CARGA

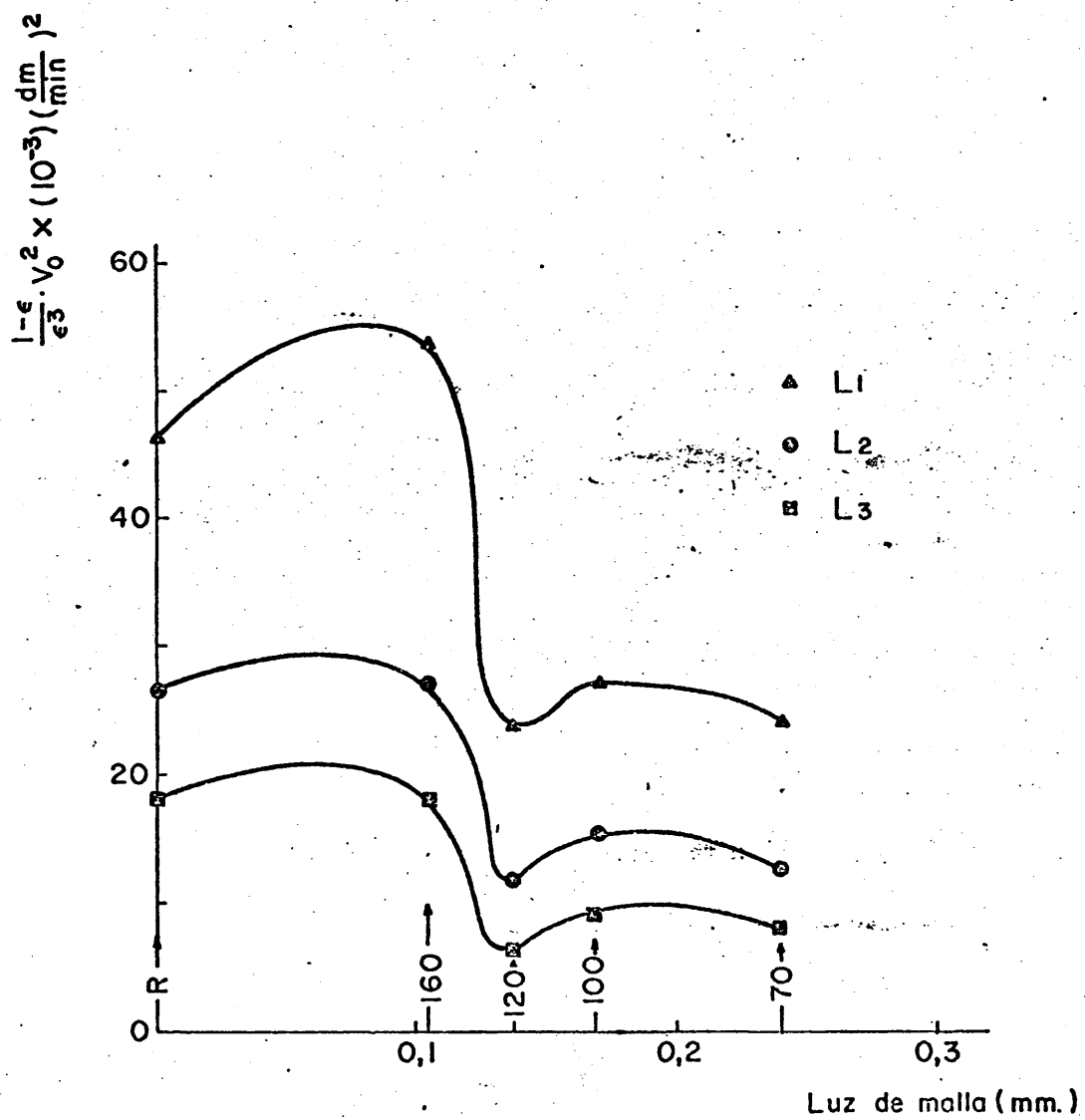


Fig.4.10.- PUNTOS DE INUNDACION

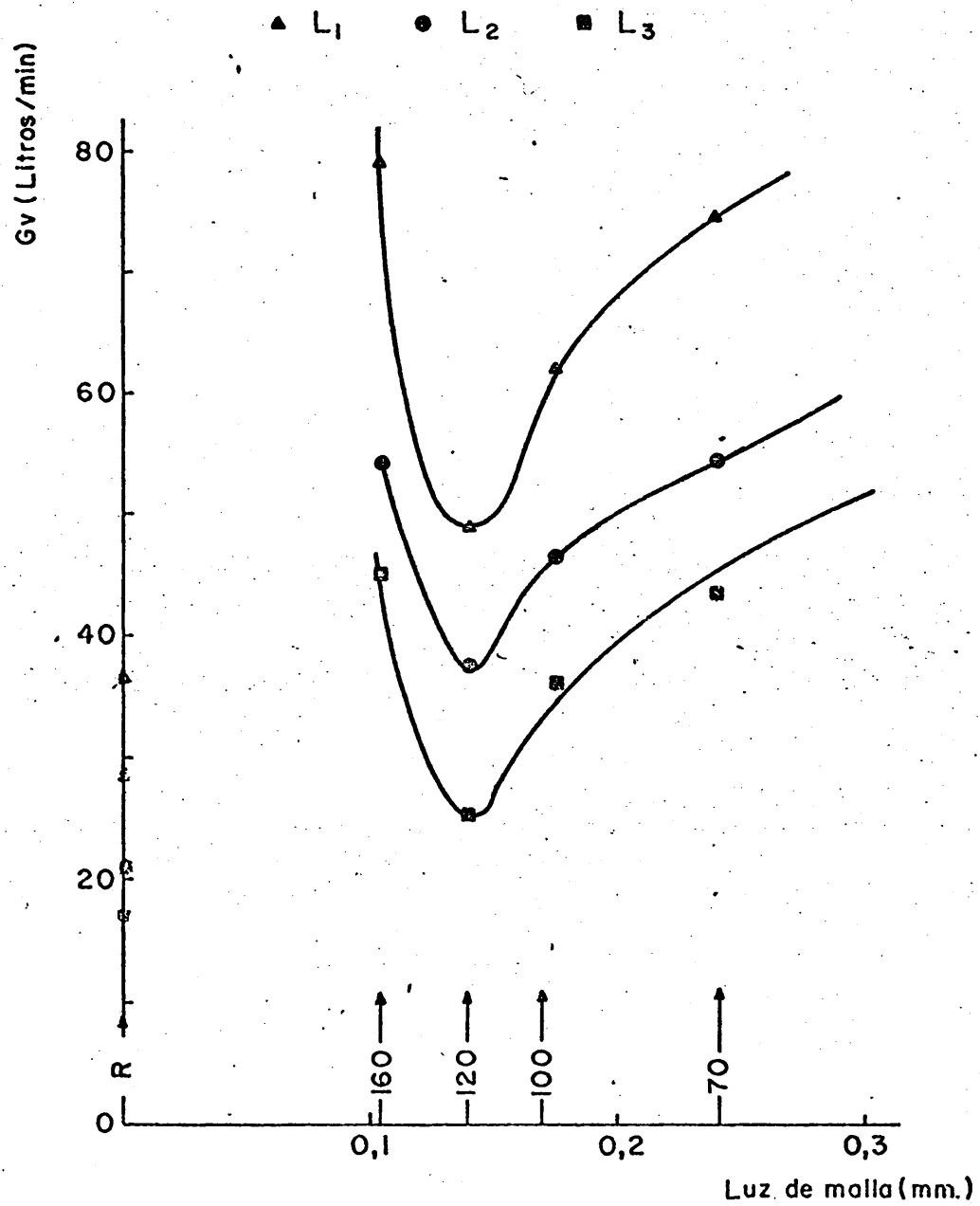


Fig.4.11

CAUDALES DE INUNDACION, FRENTE A LA LUZ DE MALLA DE RELLENO.

C A P I T U L O V

RESULTADOS EXPERIMENTALES

INTERPRETACION Y DISCUSION

1.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.- INTERPRETACION Y DISCUSION

5.1.- Eficacia de los rellenos

Para la medida y comparación de la eficacia de los rellenos se calculó el número total de unidades de transferencia referidas a la fase gaseosa NUGT, según el método descrito en el cap. III, obtenido en la absorción de los gases nitrosos, para el conjunto de las variables operativas en - que las condiciones flúido-dinámicas (puntos de carga e inundación) permitieron llevar a cabo esta experimentación.

Los resultados experimentales se resumen en las tablas 5.1 a 5.5.

En su interpretación se ha estudiado la interdependencia de la eficacia absoluta -expresada como altura de la unidad de transferencia HTU- y de la eficacia relativa -cociente entre el NUT alcanzado con cada relleno y el obtenido en iguales condiciones operativas con anillos Raschig continuos- respecto a las siguientes variables:

- Caudales de gas y de líquido.
- Grado de oxidación de los gases.
- Luz de malla del relleno.

5.1.1.- *Variación de la eficacia con los caudales de gas.-*

Cuando se utilizan rellenos Raschig compactos se aprecia un aumento de la HTU con el caudal de la corriente gaseosa que se hace menos acusado al disminuir el grado de oxidación de los gases. No obstante, como se verá después, la velocidad de transferencia resultó siempre creciente con el caudal de gas. Igualmente, se observa un aumento de la eficacia con el

caudal de líquido, tanto más ostensible cuanto mayor es el caudal de la corriente gaseosa.

El comportamiento de los rellenos de malla respecto al caudal de gas es el siguiente:

Con los gases de mayor grado de oxidación, ϕ_1 , aumenta inicialmente la HTU con el caudal de líquido hasta alcanzar un máximo relativo, disminuye a continuación hasta un mínimo absoluto, a partir del cual experimenta un aumento más acusado.

El caudal de gas en que se obtiene este mínimo de la HTU -máximo de la eficacia- depende del caudal de líquido a que opera la columna y corresponde al inicio de la inestabilidad en el régimen de rozamiento entre el gas ascendente y la película descendente del líquido, apreciada en las determinaciones de la pérdida de carga en función de los caudales de gas y de líquido.

Para los gases del grado de oxidación intermedio de los estudiados experimentalmente, la variación de la HTU es más moderada y continua. El aumento del caudal de gas supone un aumento de la eficacia cuando el caudal de líquido es bajo y una disminución cuando el caudal de líquido es más elevado.

Cuando el grado de oxidación de los gases es el menor se puede apreciar una variación semejante a la que tiene lugar con gases del grado de oxidación más elevado.

Asimismo, se comprueba que los rellenos de malla intermedios -especialmente el M-120- son los más sensibles a las variaciones de caudal.

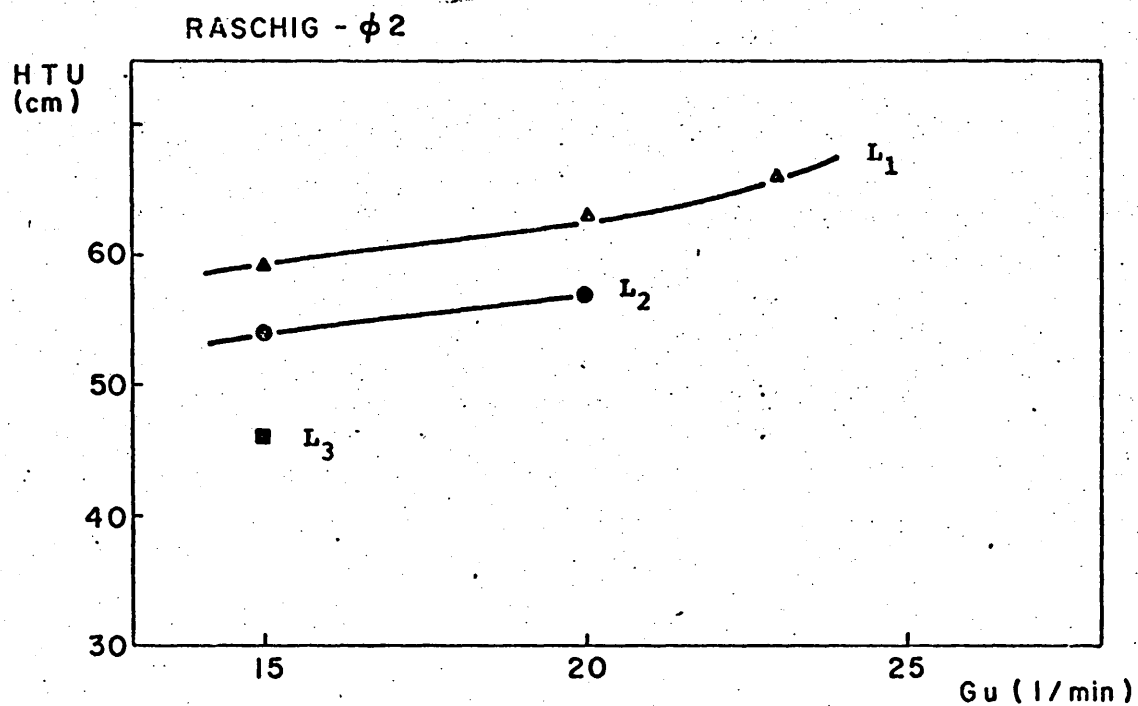
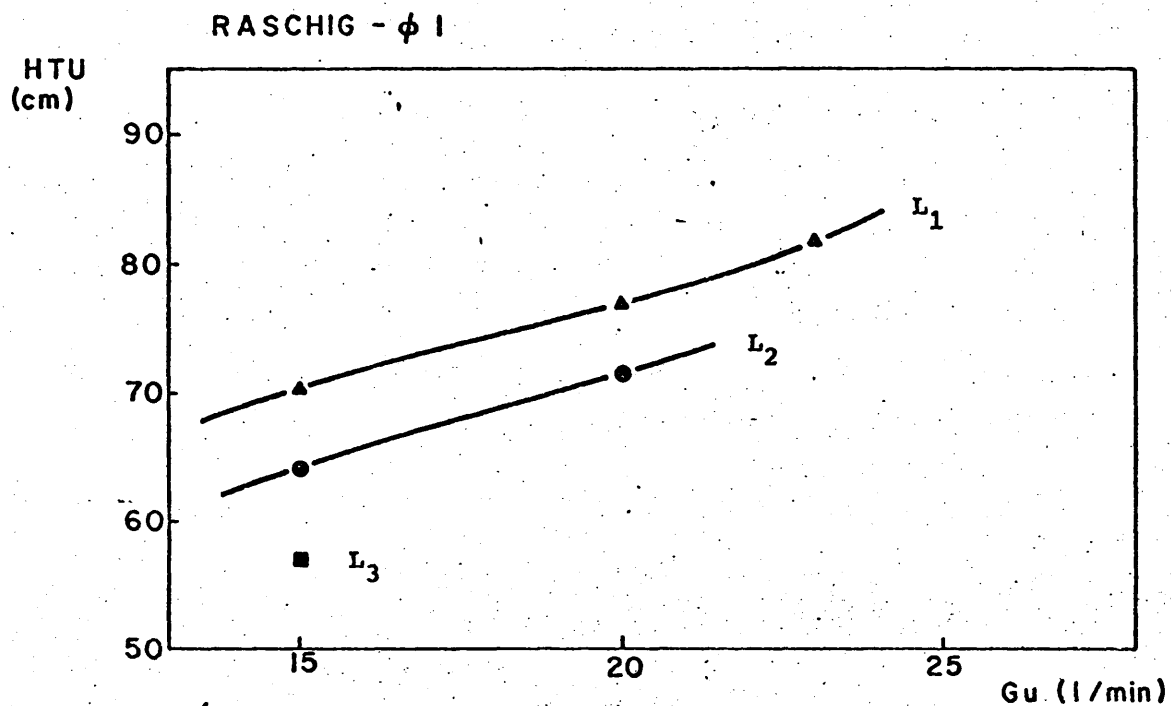


Fig.5.1. Altura de la unidad de transferencia frente al caudal de gas.

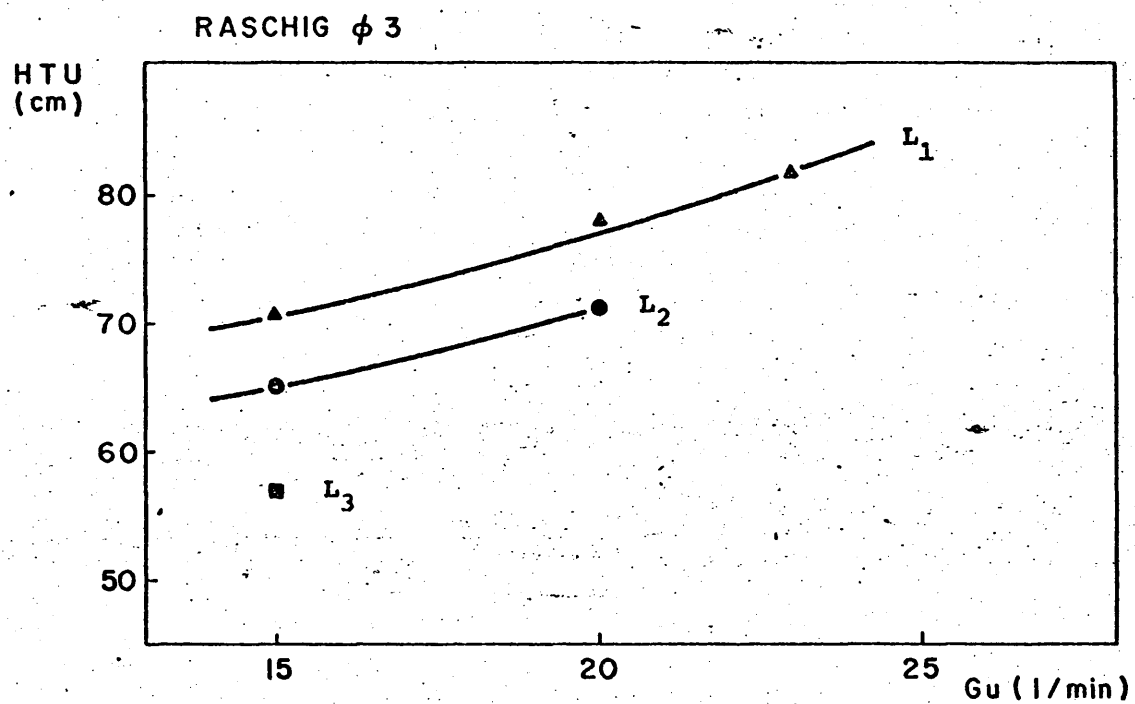


Fig.5.2.- Altura de la unidad de transferencia frente al caudal de gas.

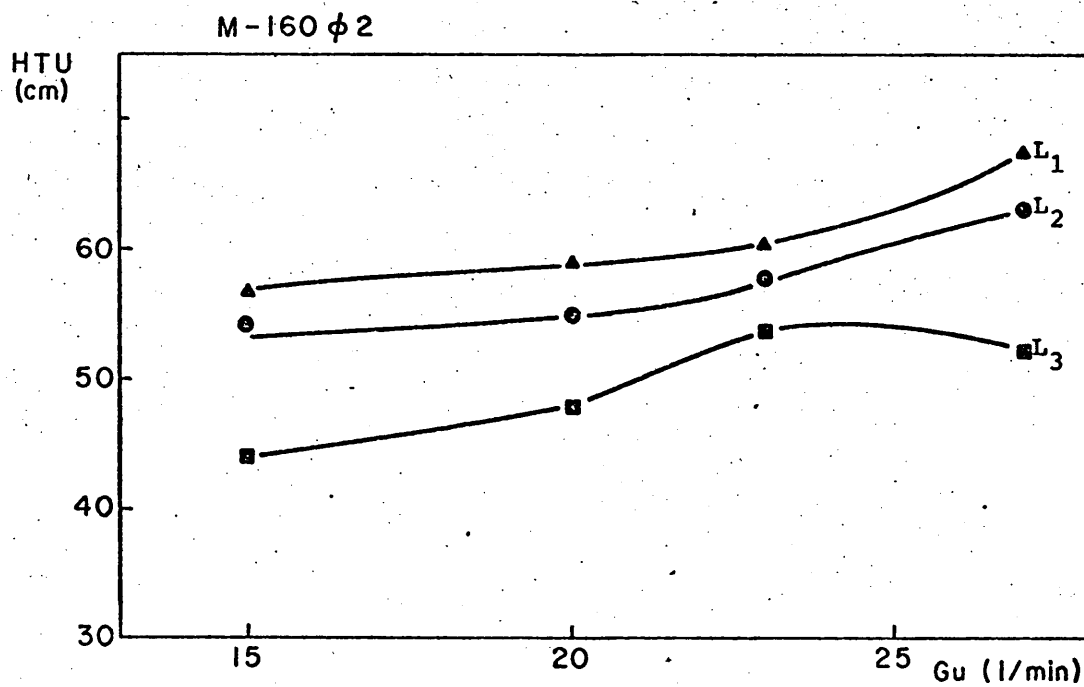
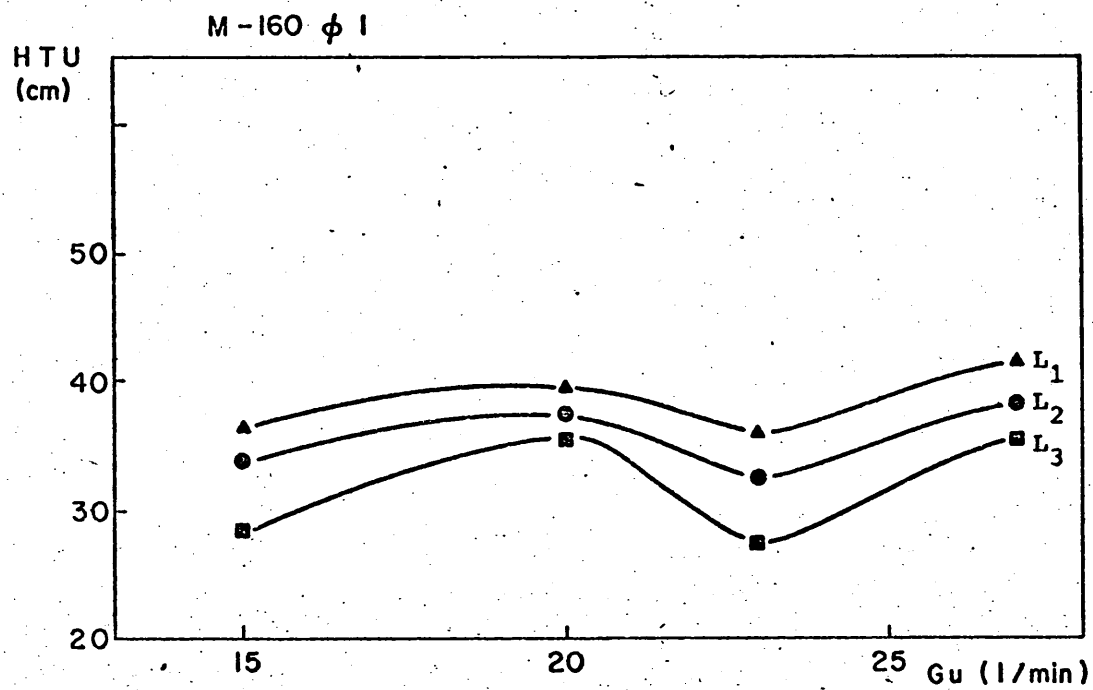


Fig.5.3. Altura de la unidad de transferencia frente al caudal de gas.

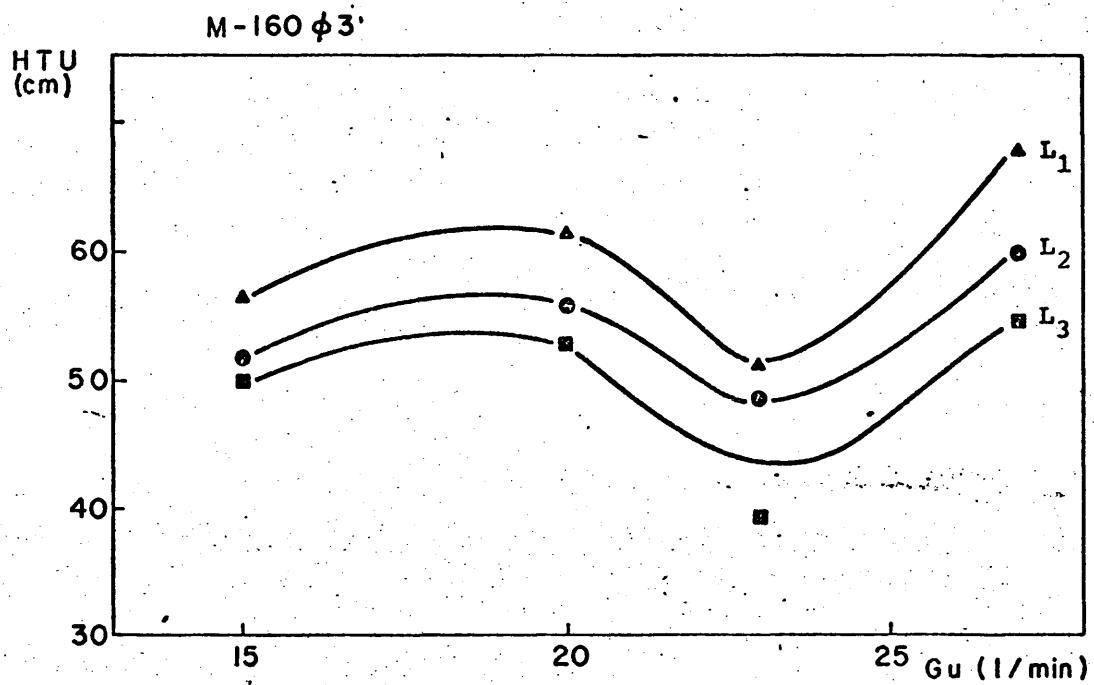


Fig.5.4.- Altura de la unidad de transferencia frente al caudal de gas.

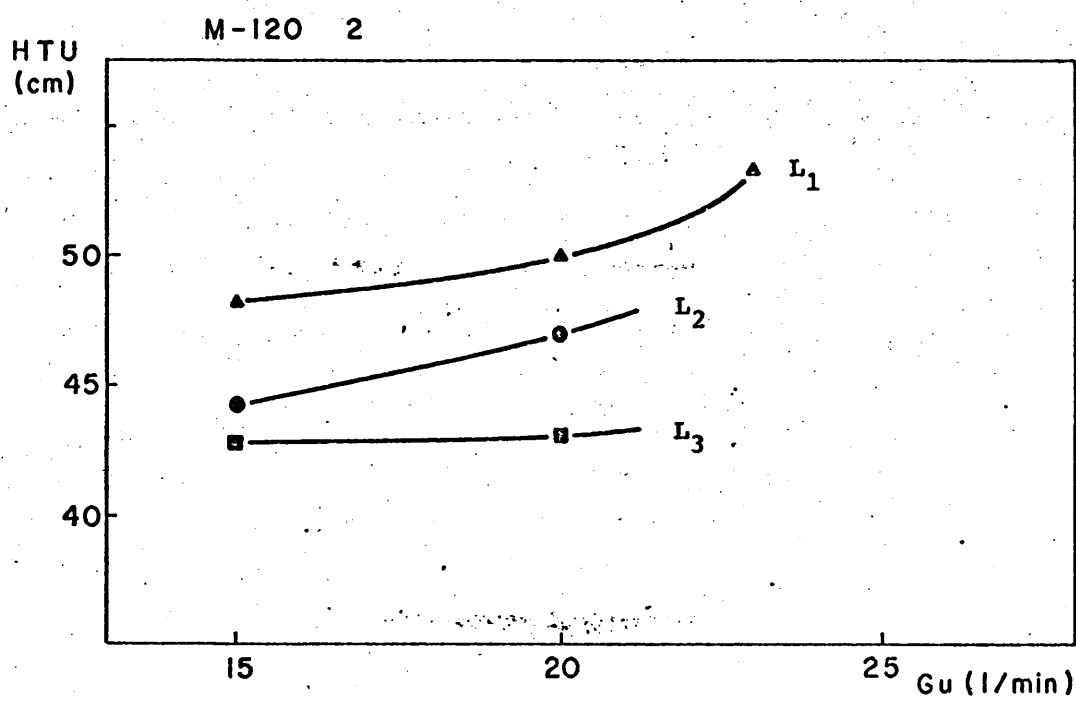
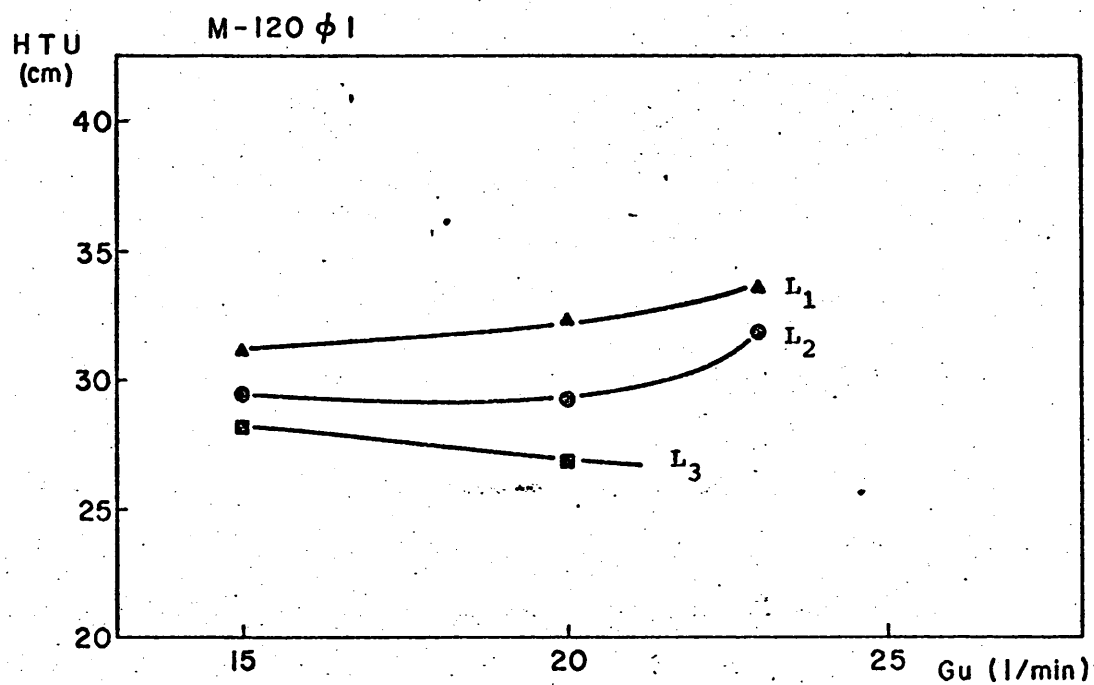


Fig.5.5. Altura de la unidad de transferencia frente al caudal de gas

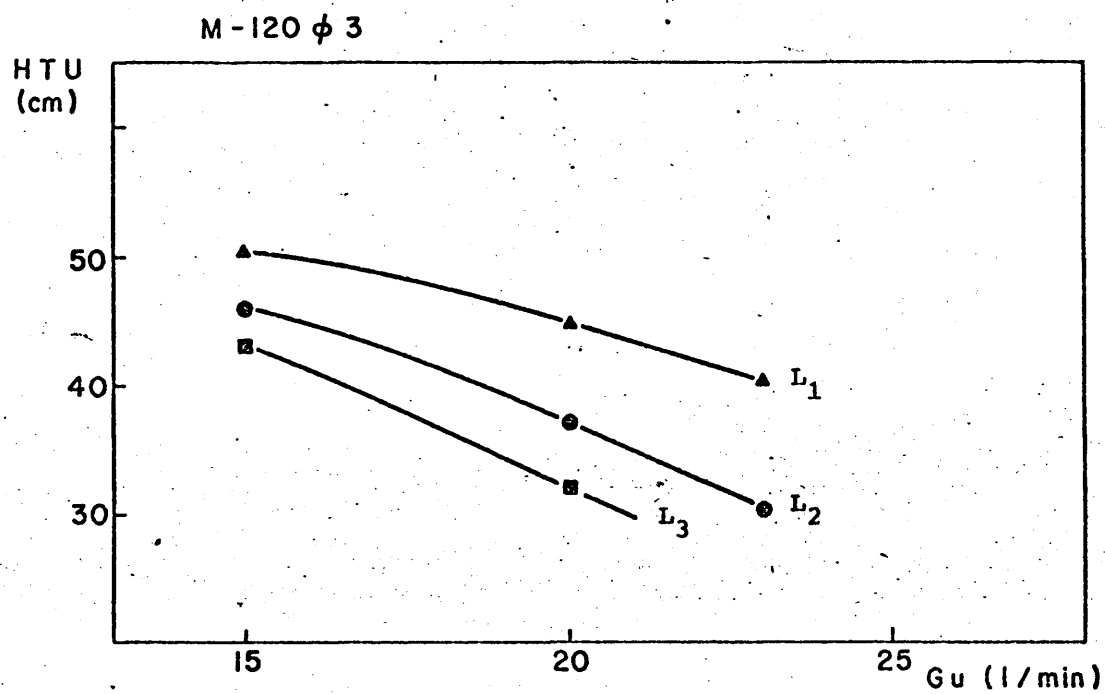


Fig.5.6.- Altura de la unidad de transferencia frente al caudal de gas.

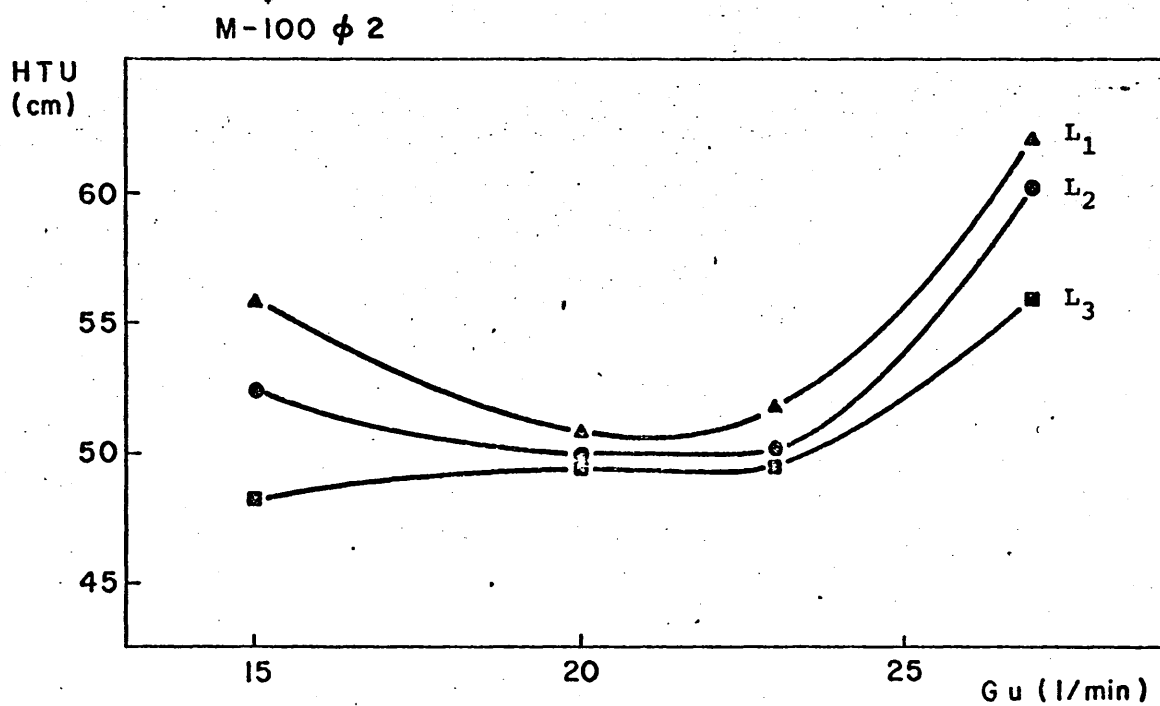
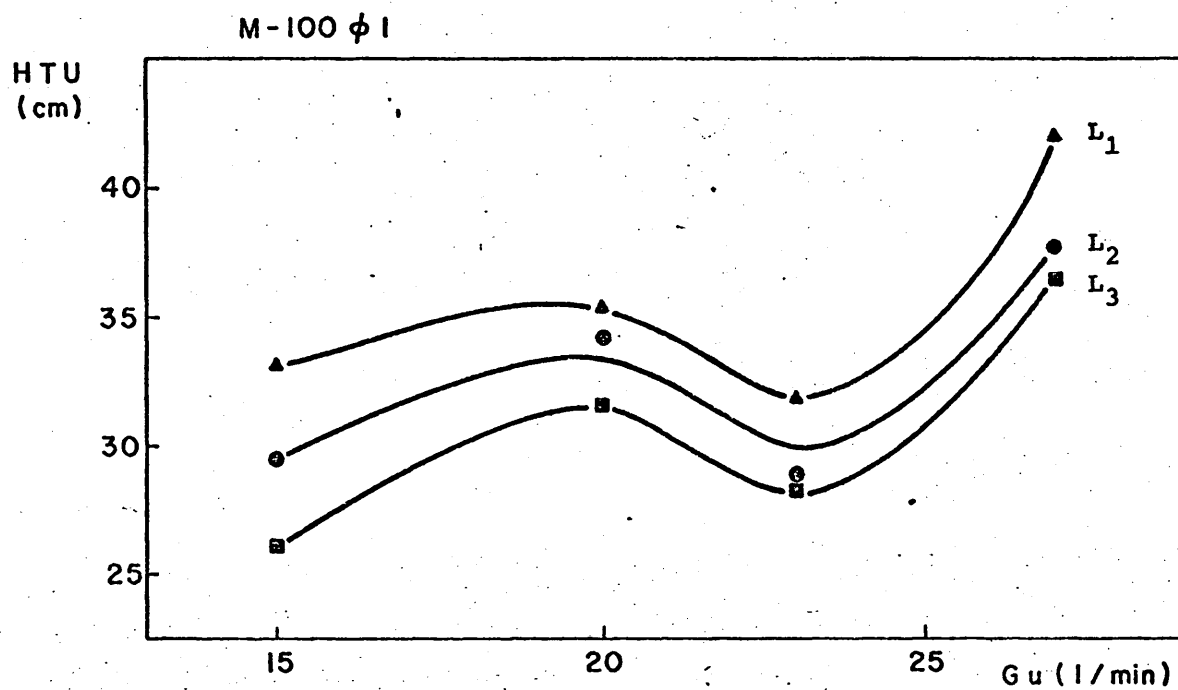


Fig.5.7. Altura de la unidad de transferencia frente al caudal de gas.

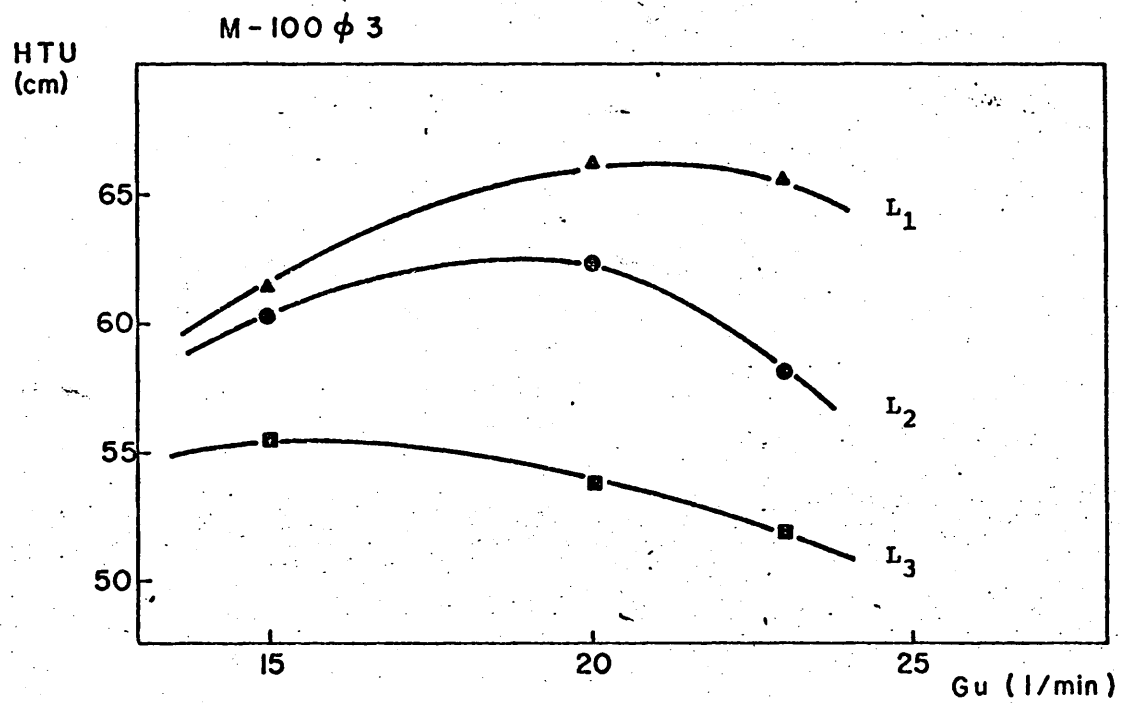


Fig.5.8.- Altura de la unidad de transferencia frente al caudal de gas.

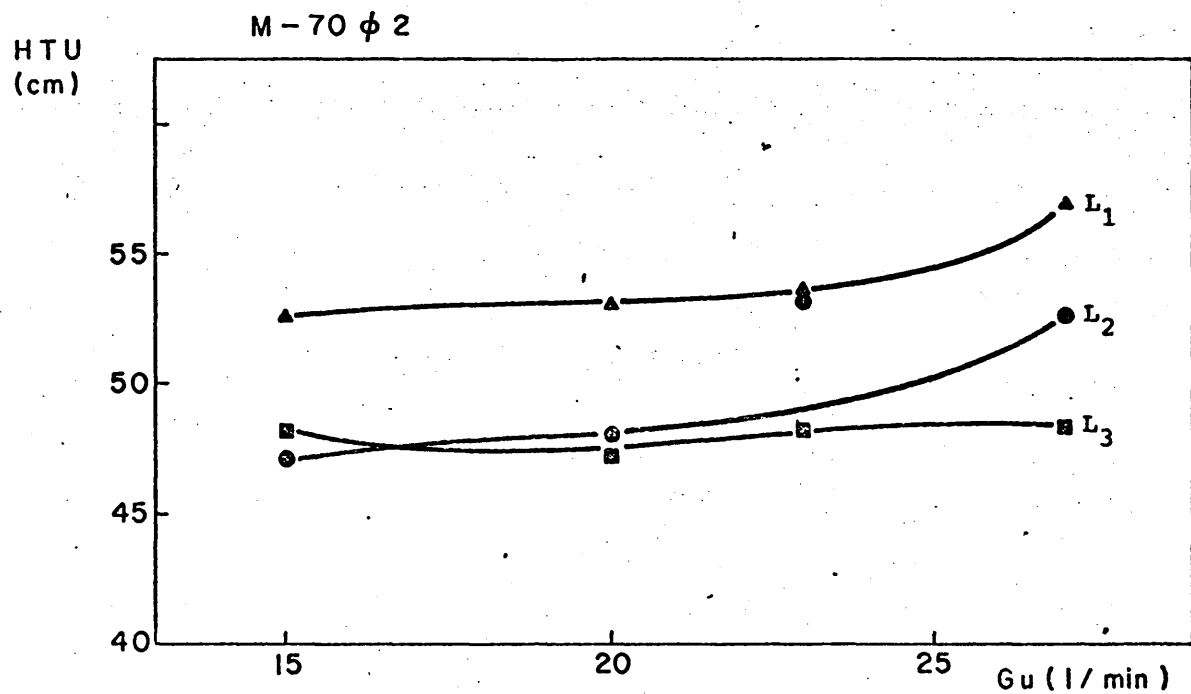
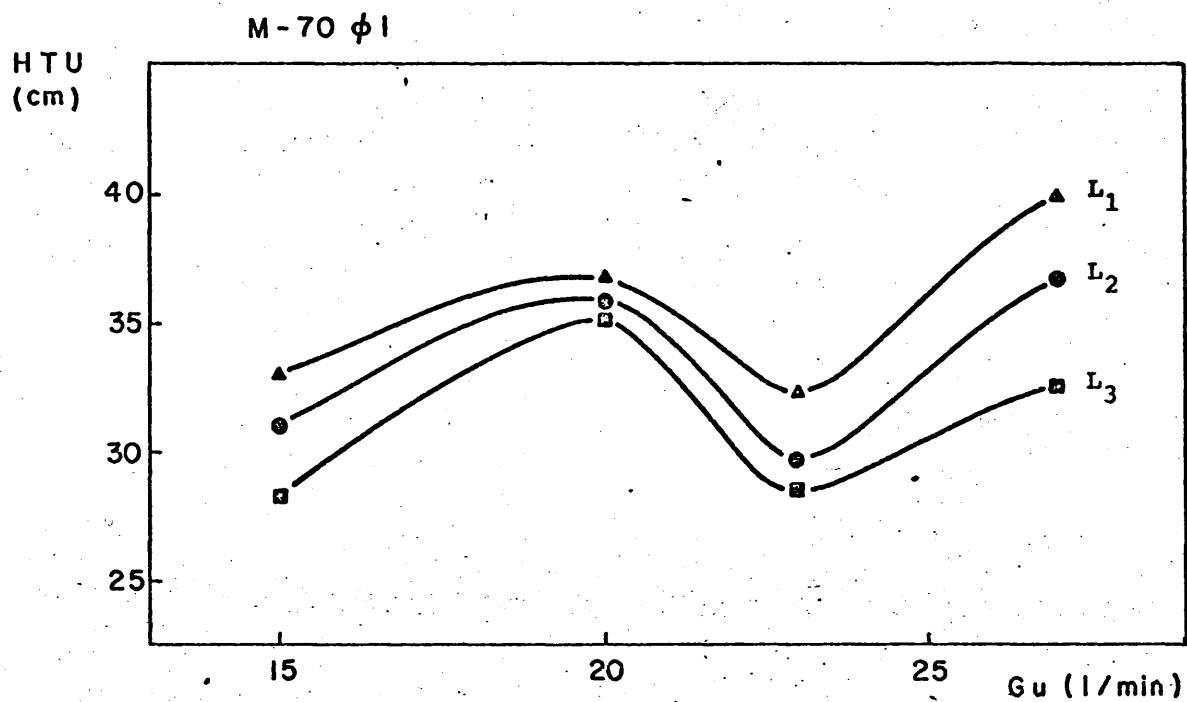


Fig.5.9. Altura de la unidad de transferencia frente al caudal de gas.

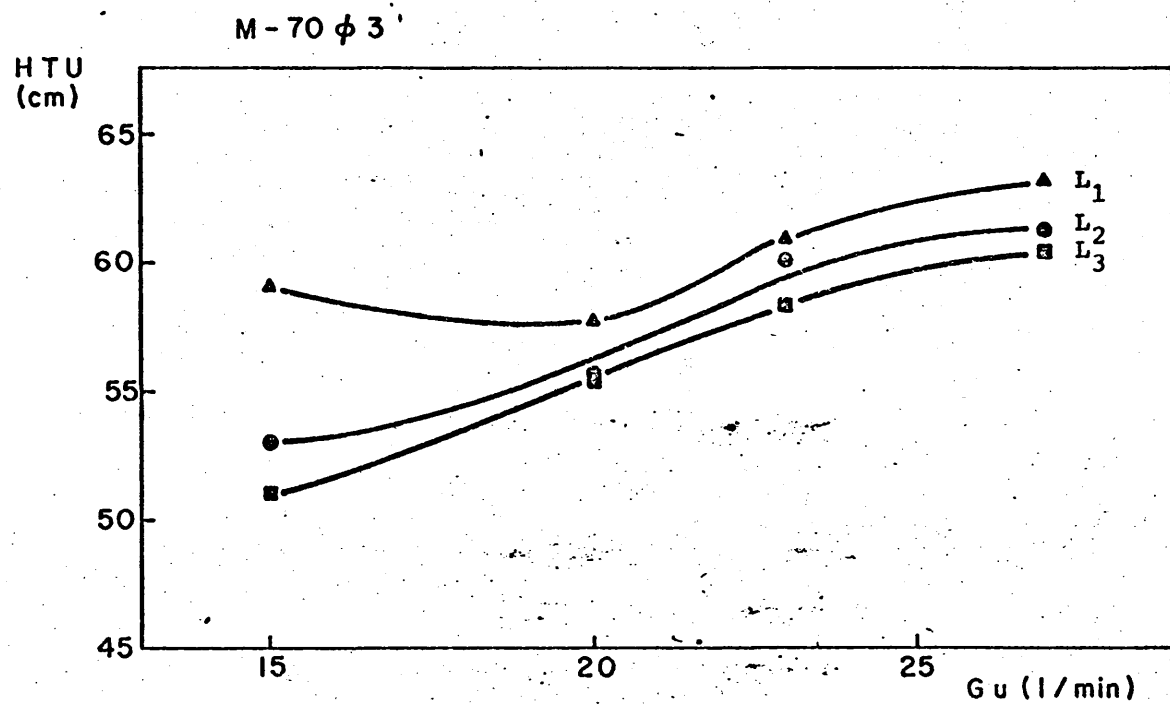


Fig.5.10.- Altura de la unidad de transferencia frente al caudal de gas.

Cabe también destacar el aumento súbito de la eficacia que presentan los rellenos de malla cuando se opera con relaciones de caudales líquido/gas inmediatamente inferiores a los correspondientes puntos de carga así como las oscilaciones de los resultados obtenidos cuando se rebasan estos valores, aún sin llegar al punto de inundación.

5.2.- Variación de la eficacia con la luz de malla de los rellenos

La eficacia que presentan los rellenos de malla es siempre superior a la obtenida con rellenos compactos en iguales condiciones operativas.

Según se puede apreciar en las gráficas 5.11 a 5.16 la HTU presenta un mínimo en todos los casos estudiados, para la luz de malla de 0,13 mm, que corresponde al relleno designado por M-120, que se desplaza a luces de malla superiores al aumentar el caudal de líquido.

La dependencia de la HTU respecto a la luz de malla es mayor cuando los caudales del gas y su grado de oxidación son menores.

5.3.- Eficacia relativa

Para relacionar de una forma más general los resultados obtenidos, se ha valorado el comportamiento de los anillos de malla con el de los Raschig clásicos en condiciones de trabajo iguales. Para ello, se ha buscado la relación de las distintas variables operativas no con los valores absolutos de la unidad de transferencia, HTU, de los anillos de malla, sino con el cociente:

$$\frac{HTU_r}{HTU_m} = V$$

que representa la eficacia relativa, índice de mejora o ventaja del empleo de los anillos de malla.

Los resultados obtenidos, gráficas 5.17 a 5.22, confirman plenamente las conclusiones de los trabajos precedentes, alcanzándose en algunos casos eficacias superiores al 200% respecto al relleno compacto.

Salvo en algunos valores obtenidos en condiciones de inestabilidad operativa, la ventaja aumenta con el caudal de líquido y más obtensiblemente aún con el caudal de gas.

La variación de la eficacia relativa respecto a la luz de malla es creciente hasta un valor máximo en las mallas intermedias (M-120 ó M-100), a partir del cual decrece de manera tanto más acusada cuanto menor es el grado de oxidación de los gases nitrosos.

Todo ello indica que el efecto de las mallas favorece en términos absolutos, tanto a los mecanismos de transferencia de los óxidos superiores como a los de los óxidos inferiores, si bien a estos últimos en mayor medida.

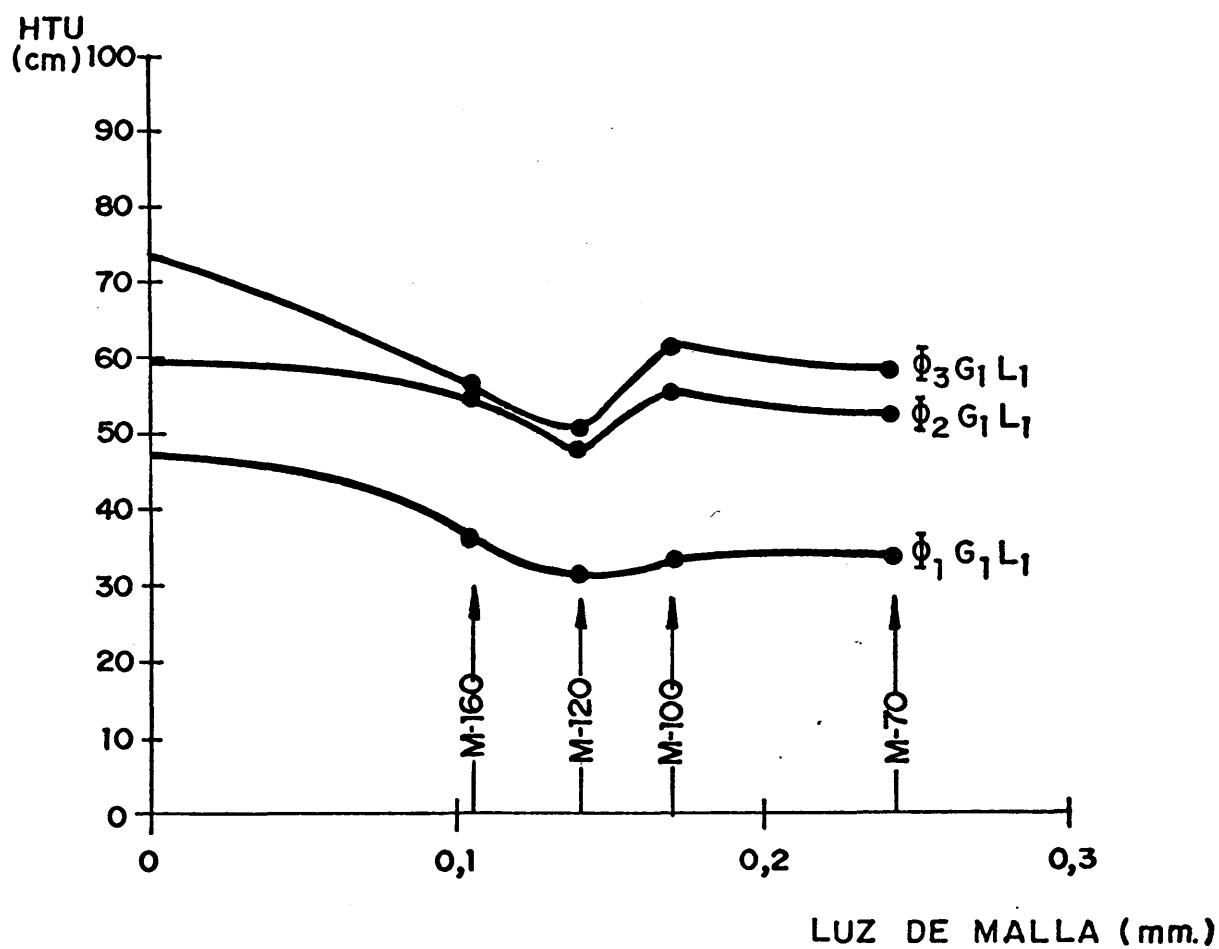


Fig.5.11.- HTU frente a luz de malla.

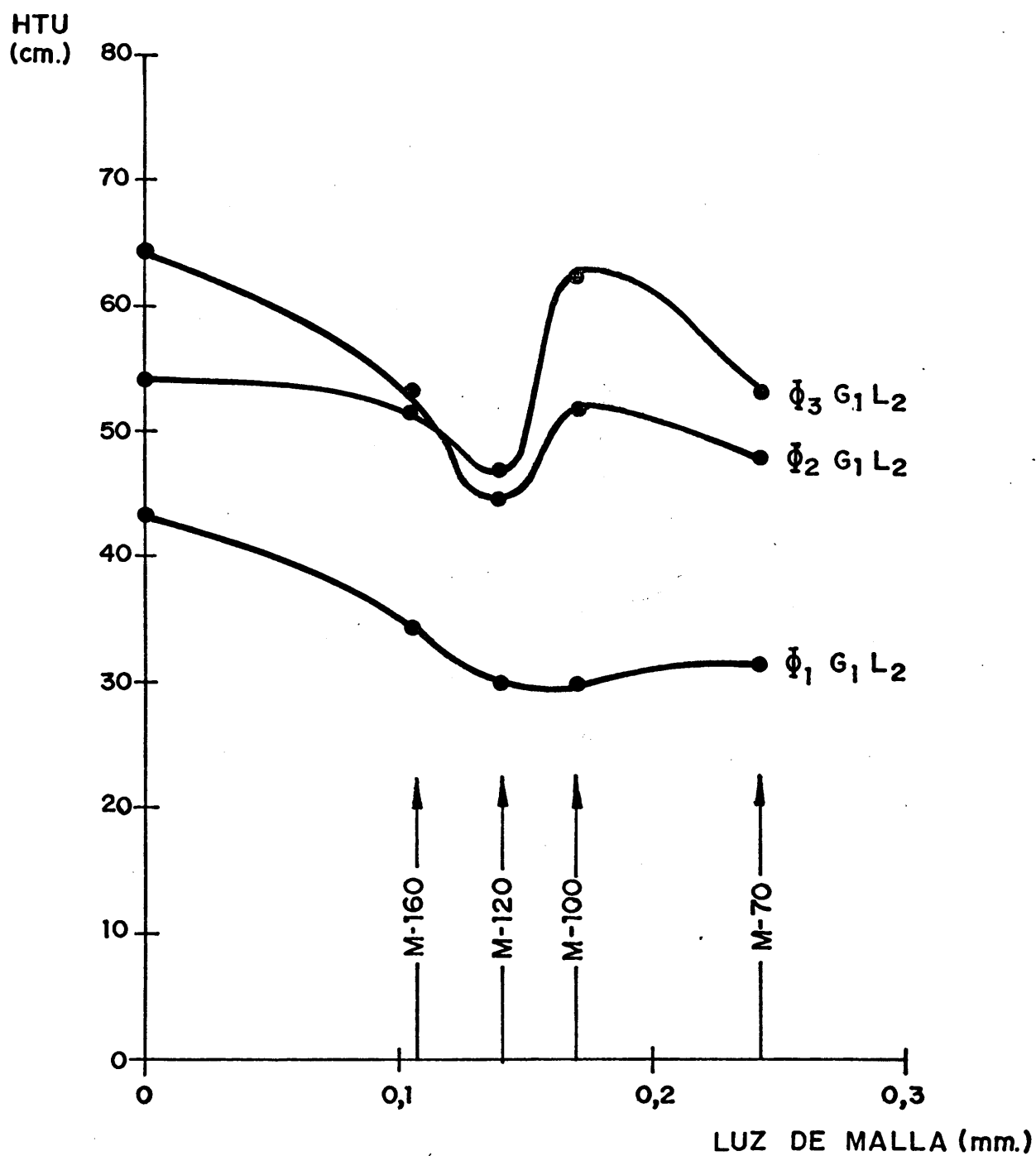


Fig.5.12.- HTU frente a luz de malla.

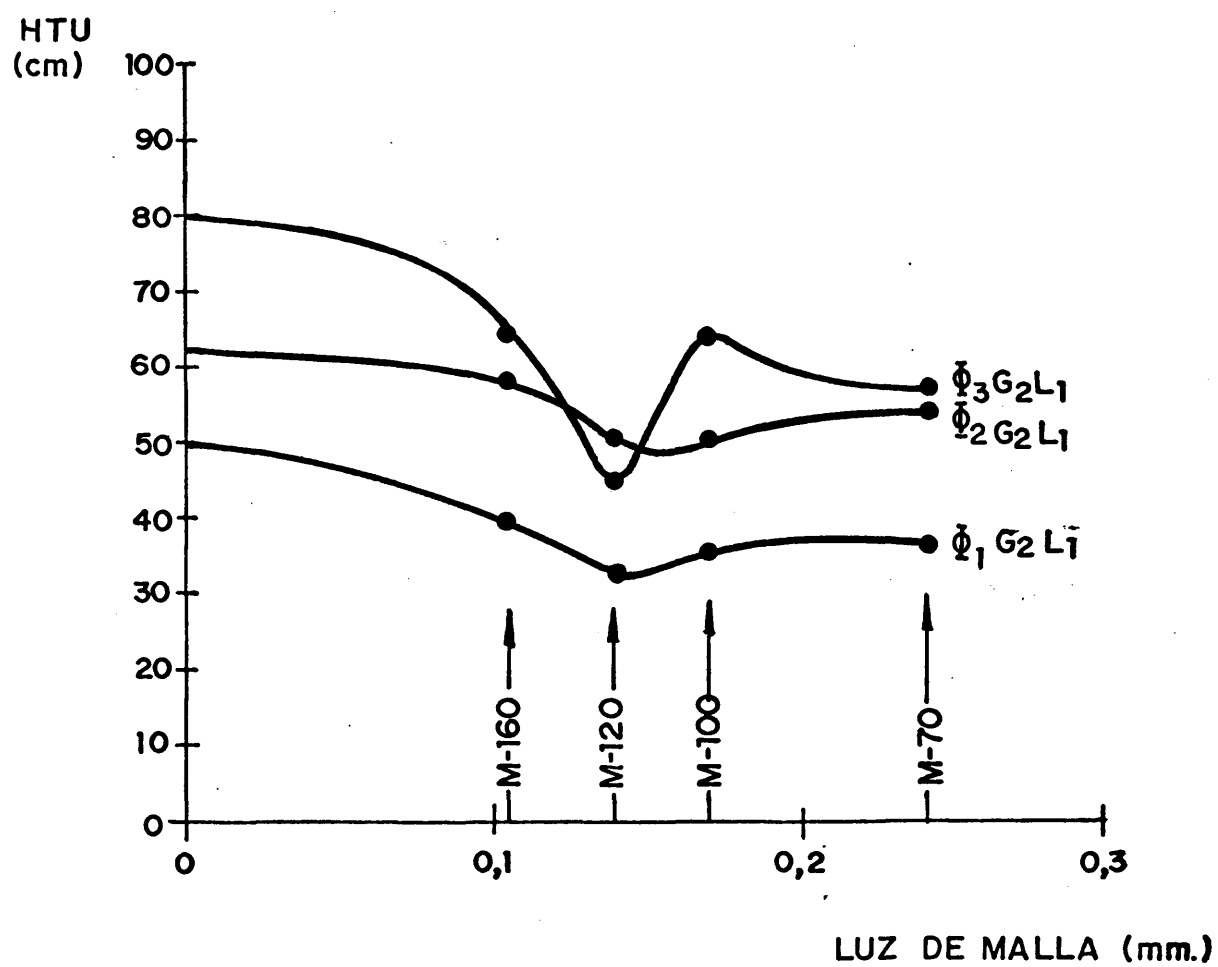


Fig.5.13.- HTU frente a luz de malla.

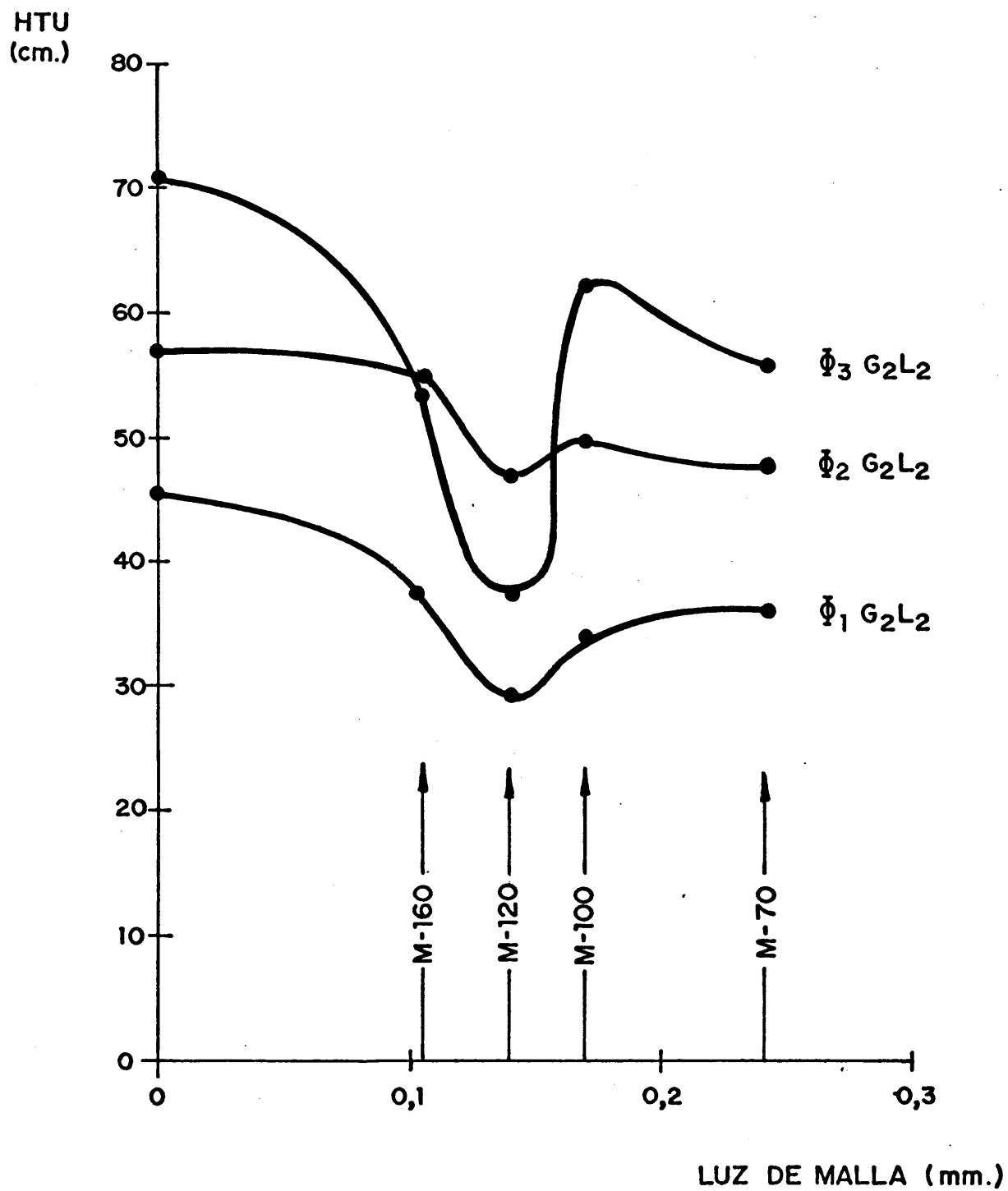


Fig.5.14.- HTU frente a luz de malla.

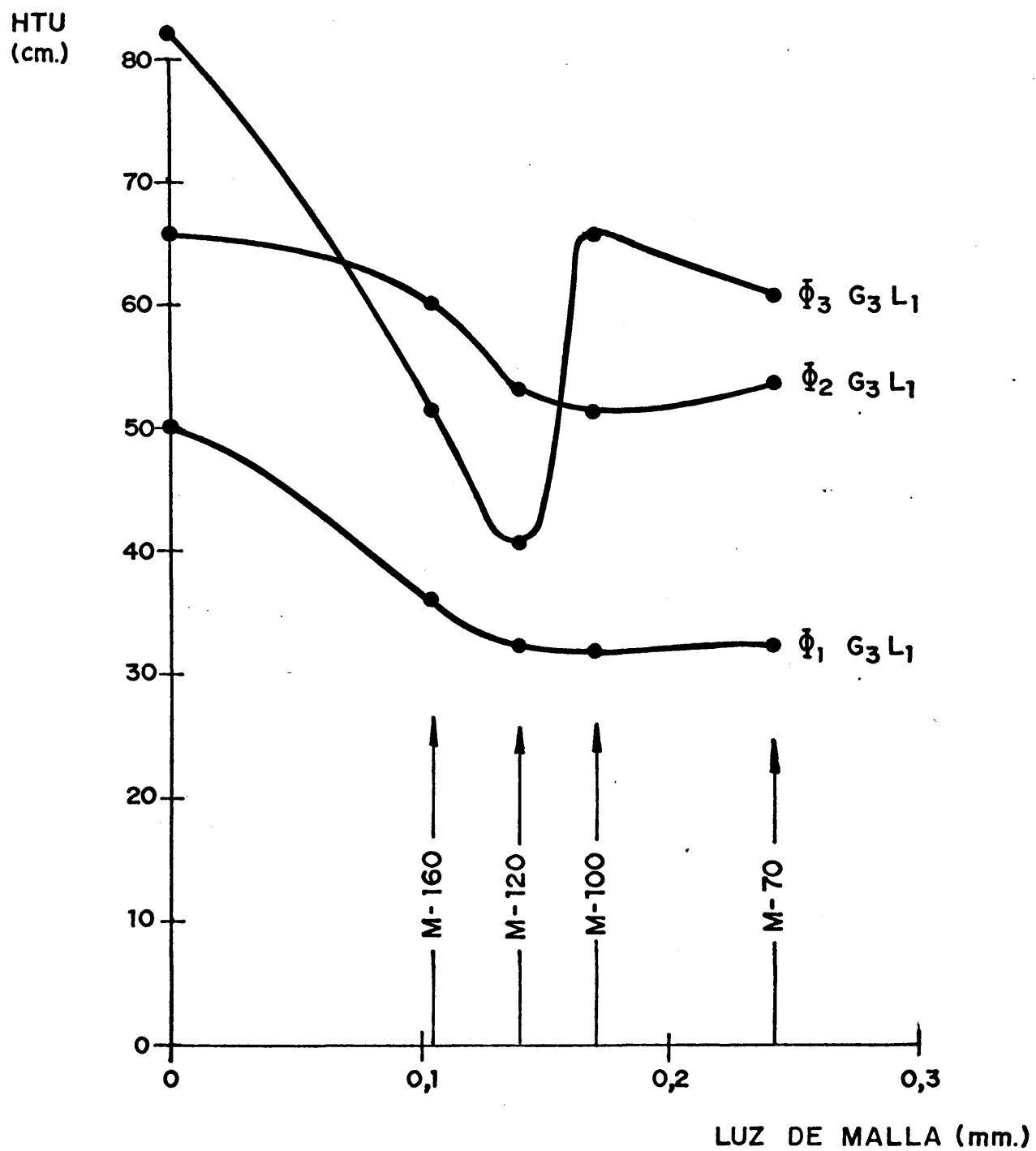


Fig.5.15.- HTU frente a luz de malla.

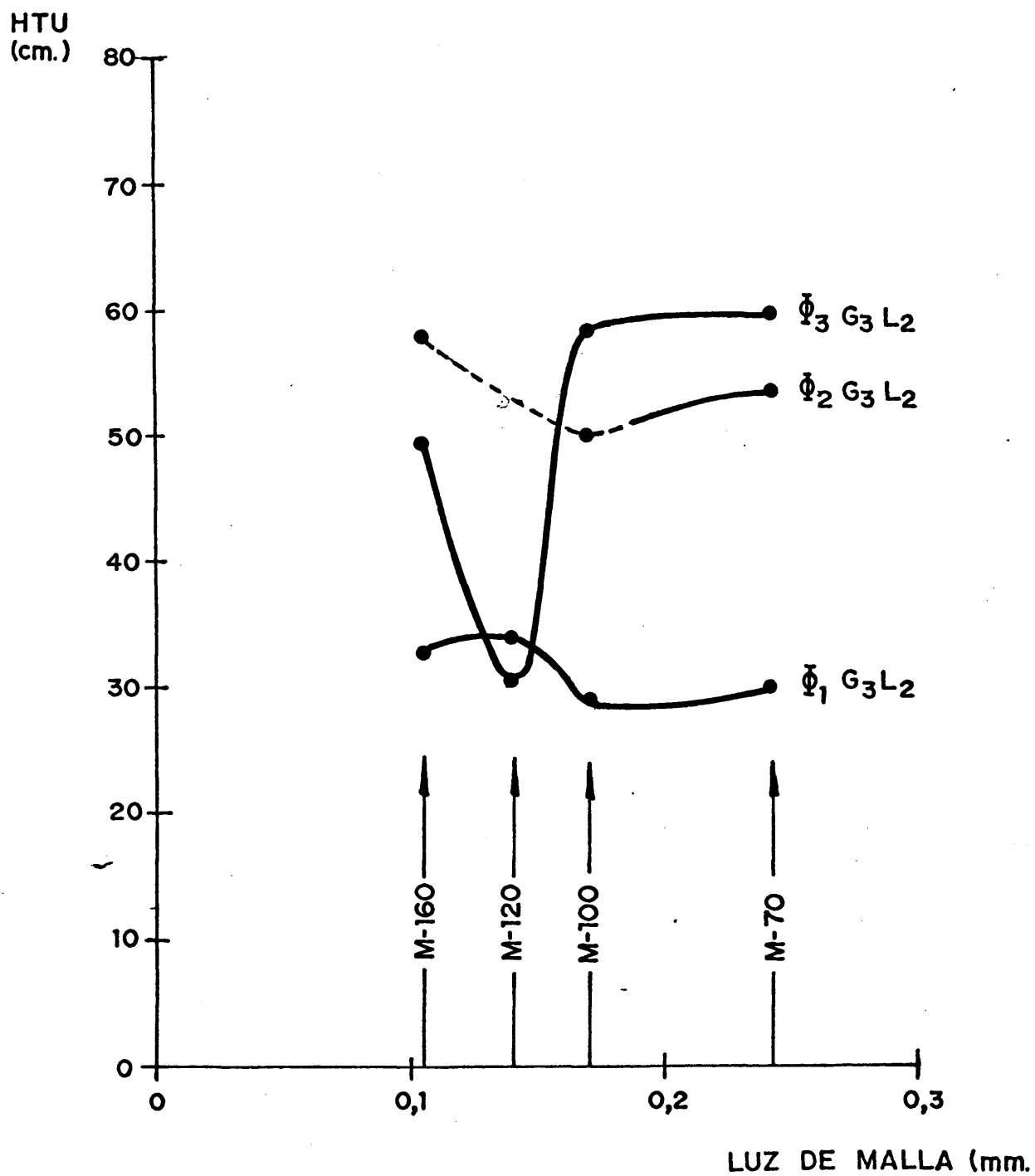


Fig.5.16.- HTU frente a luz de malla.

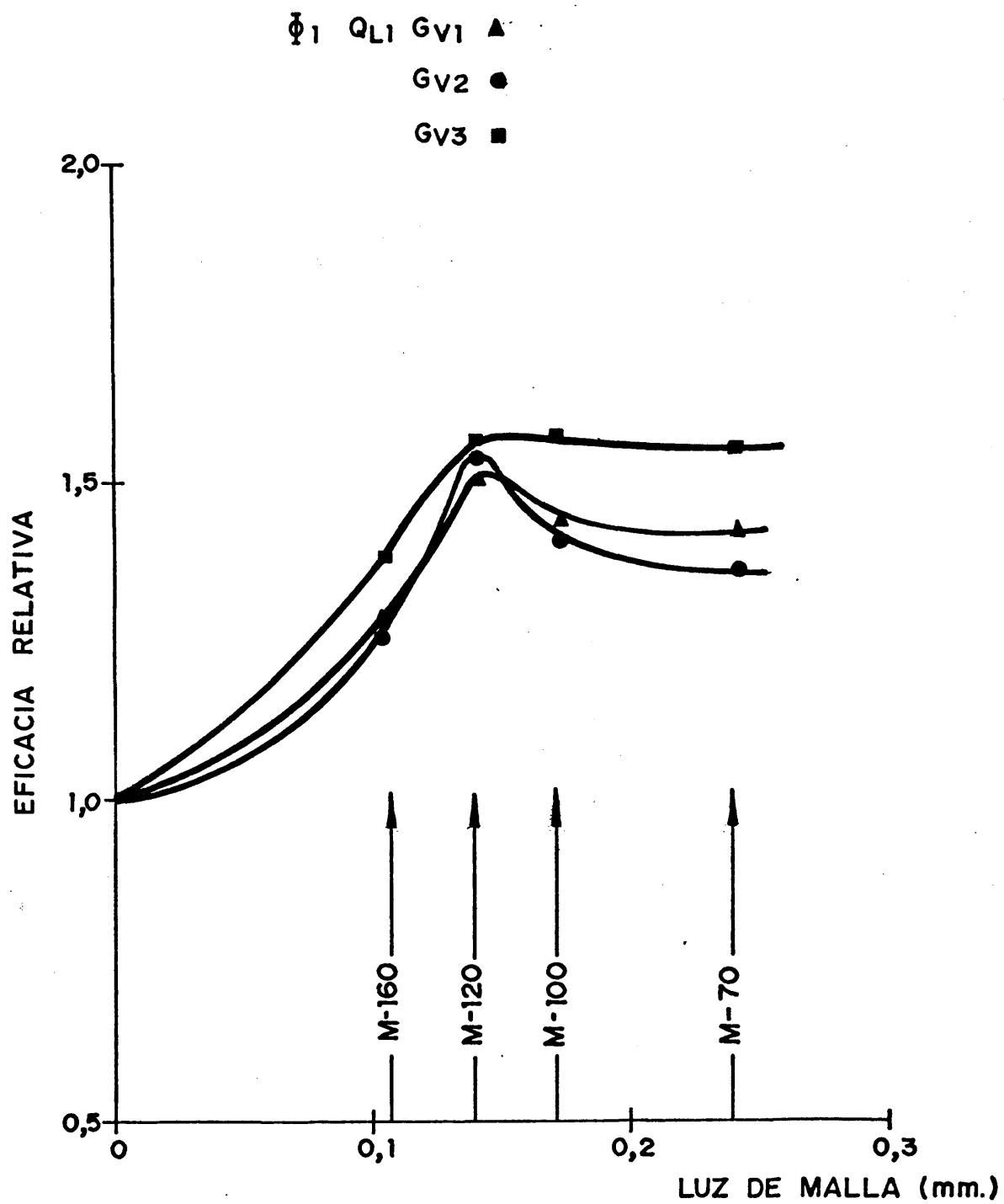


Fig.5.17.- Eficacia relativa frente a luz de malla.

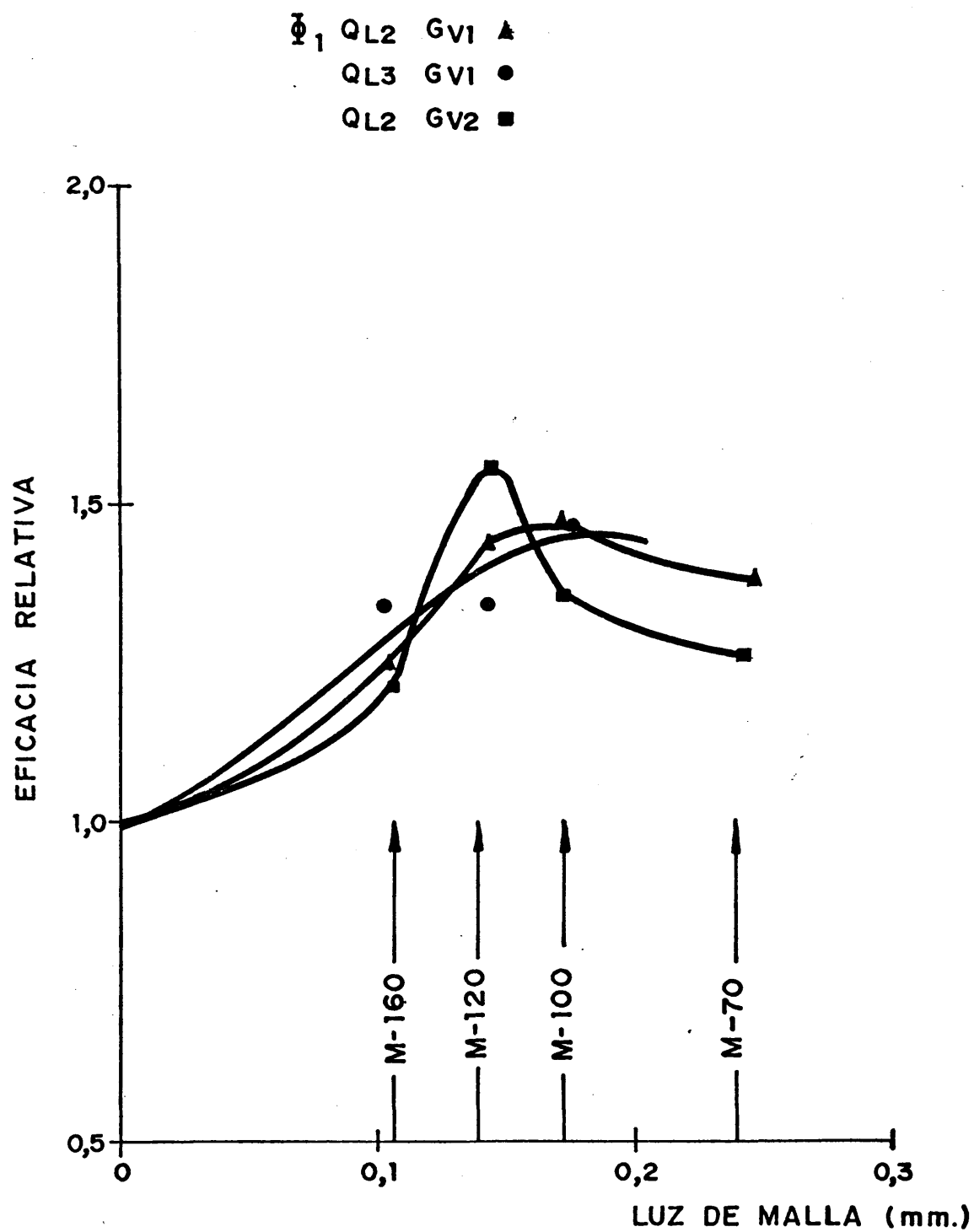


Fig.5.18.- Eficacia relativa frente a luz de malla.

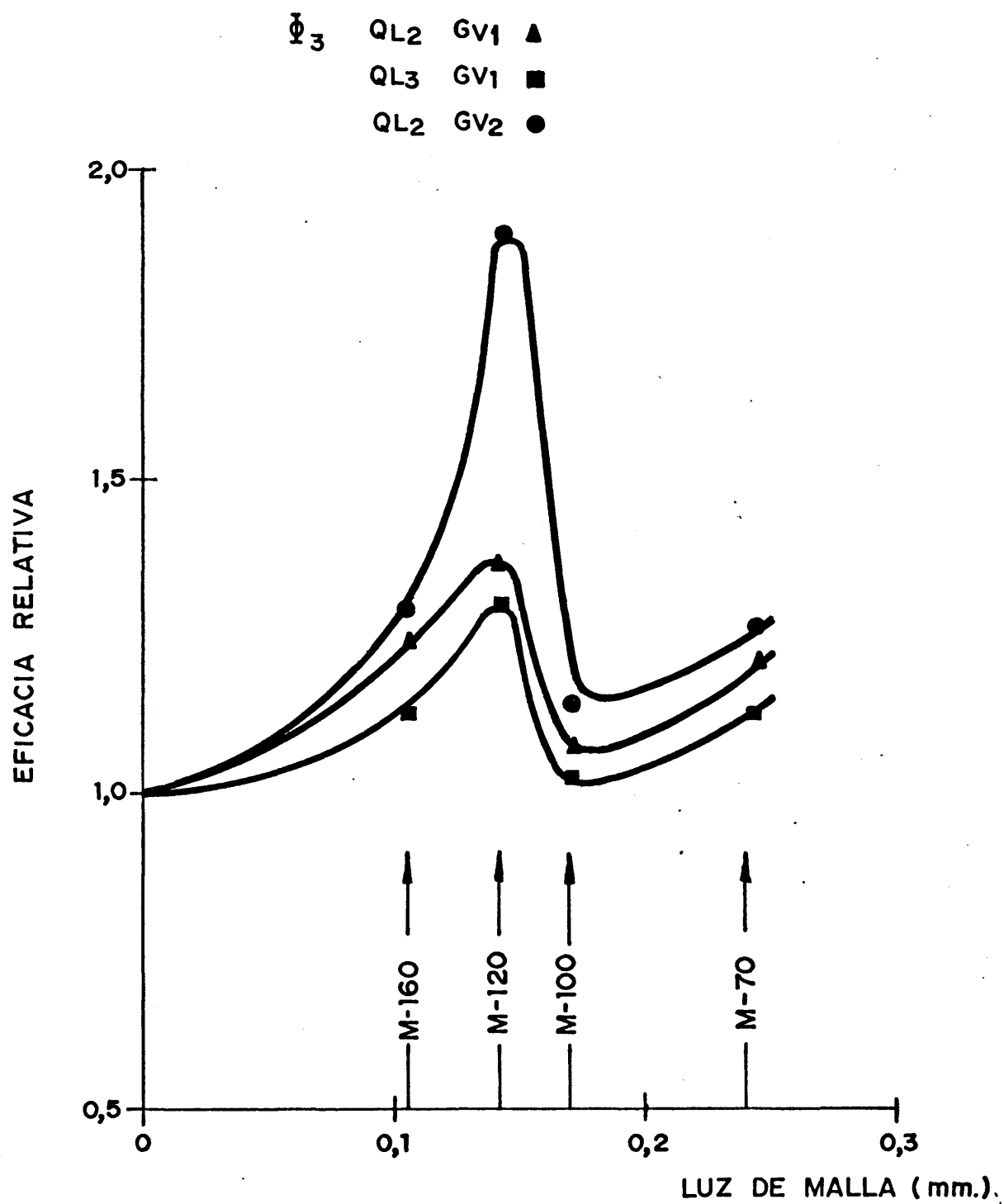


Fig.5.19.- Eficacia relativa frente a luz de malla.

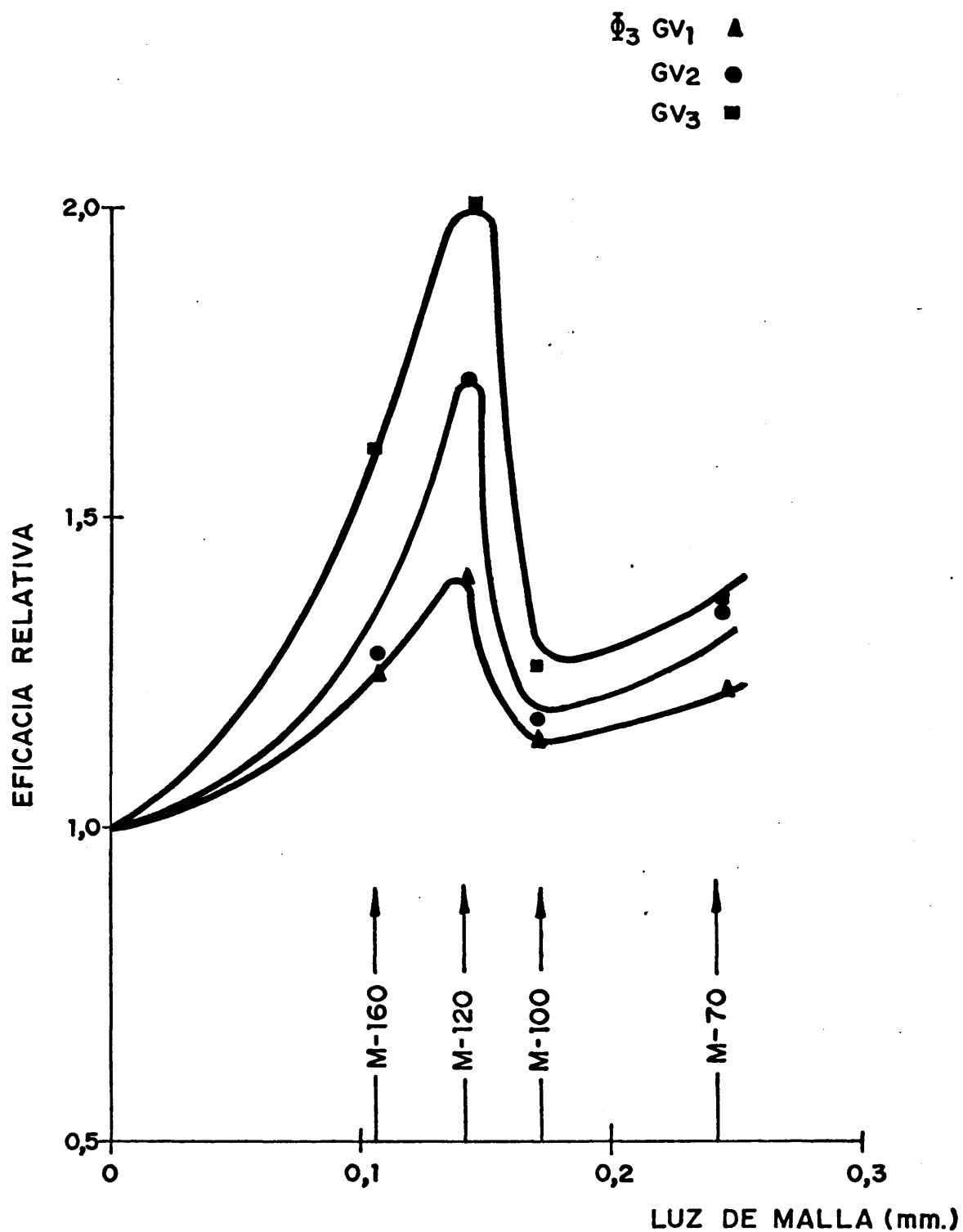


Fig.5.20.- Eficacia relativa frente a luz de malla.

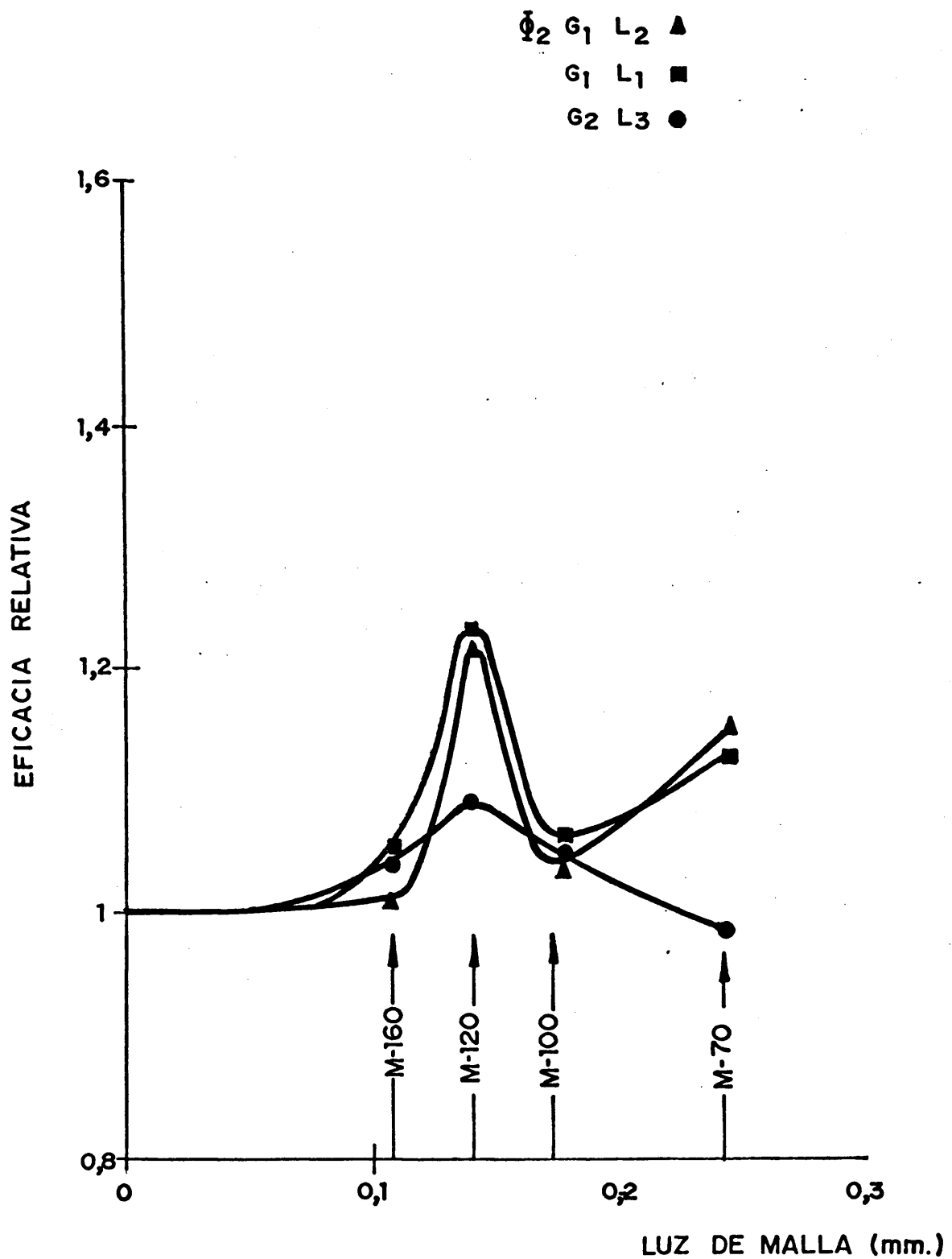


Fig.5.21.- Eficacia relativa frente a luz de malla.

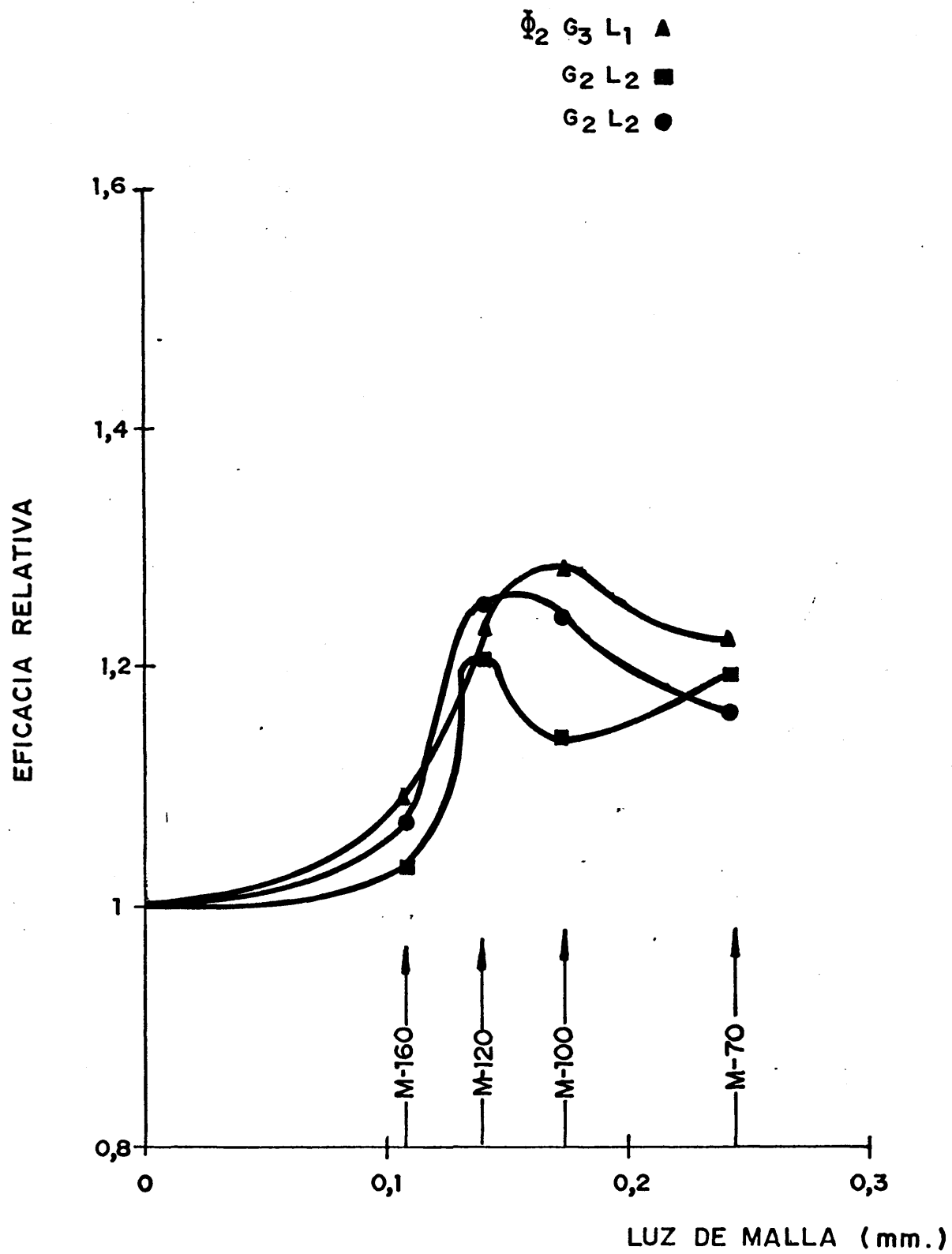


Fig.5.22.- Eficacia relativa frente a luz de malla.

TABLA 5.1

Relleno: Anillos Raschig

Grado de oxidación ϕ_1

CAUDAL DE GAS	G ₁			G ₂		G ₃
	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₁
CAUDAL DE LIQUIDO						
NUGT	2,11	2,32	2,60	2,02	2,22	2,00
HTU	47,37	43,10	38,46	49,50	45,45	49,90

Grado de oxidación ϕ_2

CAUDAL DE GAS	G ₁			G ₂		G ₃
	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₁
CAUDAL DE LIQUIDO						
NUGT	1,69	1,85	2,15	1,59	1,76	1,53
HTU	59,07	54,00	46,51	62,73	56,75	65,40

Grado de oxidación ϕ_3

CAUDAL DE GAS	G ₁			G ₂		G ₃
	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₁
CAUDAL DE LIQUIDO						
NUGT	1,42	1,551	1,75	1,29	1,41	1,21
HTU	70,42	64,47	57,14	77,70	71,00	82,62

TABLA 5.2

Relleno: Anillos M-160
Grado de oxidación ϕ_1

CAUDAL DE GAS	G ₁			G ₂			G ₃			G ₄		
	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃
NUGT	2,73	2,92	3,50	2,52	2,66	2,80	2,77	3,06	3,64	2,39	2,59	2,81
HTU	36,67	34,25	28,60	39,70	37,65	35,71	36,11	32,66	26,45	41,88	38,60	35,6
EFICACIA RELATIVA	1,29	1,26	1,34	1,25	1,21	---	1,38	---	---	---	---	---

Grado de oxidación ϕ_2

CAUDAL DE GAS	G ₁			G ₂			G ₃			G ₄		
	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃
NUGT	1,76	1,88	2,25	1,71	1,82	2,10	1,67	1,73	1,92	1,48	1,58	1,924
HTU	56,75	53,30	44,44	58,40	54,98	47,62	60,00	57,87	54,14	67,5	63,29	51,98
EFICACIA RELATIVA	1,05	1,01	1,04	1,07	1,03	---	1,09	---	---	---	---	---

Grado de oxidación ϕ_3

CAUDAL DE GAS	G ₁			G ₂			G ₃			G ₄		
	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃
NUGT	1,77	1,94	1,98	1,62	1,81	1,90	1,950	2,04	2,55	1,60	1,67	1,81
HTU	56,56	51,55	50,38	61,54	55,16	52,74	51,28	49,02	39,25	68,42	59,88	55,25
EFICACIA RELATIVA	1,24	1,25	1,13	1,26	1,28	---	1,61	---	---	---	---	---

TABLA 5.3

Relleño: Anillos M-120
Grado de oxidación ϕ_1

CAUDAL DE GAS	G ₁			G ₂			G ₃			G ₄		
	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃
NUGT	3,19	3,35	3,48	3,09	3,44	3,62	3,12	2,95	---	---	---	---
HTU	31,31	29,88	28,72	32,34	29,06	27,59	32,05	33,93	---	---	---	---
EFICACIA RELATIVA	1,51	1,44	1,34	1,53	1,56	---	1,56	---	---	---	---	---

Grado de oxidación ϕ_2

CAUDAL DE GAS	G ₁			G ₂			G ₃			G ₄		
	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃
NUGT	2,08	2,25	2,33	1,98	2,13	2,33	1,88	---	---	---	---	---
HTU	48,17	44,40	42,83	50,40	46,93	42,84	53,08	---	---	---	---	---
EFICACIA RELATIVA	1,23	1,22	1,09	1,25	1,21	---	1,23	---	---	---	---	---

Grado de oxidación ϕ_3

CAUDAL DE GAS	G ₁			G ₂			G ₃			G ₄		
	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃
NUGT	1,98	2,13	2,28	2,22	2,68	3,05	2,47	3,32	---	---	---	---
HTU	50,40	46,93	43,76	45,13	37,33	32,84	40,55	30,11	---	---	---	---
EFICACIA RELATIVA	1,40	1,37	1,31	1,72	1,90	---	1,04	---	---	---	---	---

TABLA 5.4

Relleno: Anillos M-100
Grado de oxidación ϕ_1

CAUDAL DE GAS	G ₁			G ₂			G ₃			G ₄		
	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃
CAUDAL DE LIQUIDO												
NUGT	3,01	3,38	3,83	2,82	2,92	3,43	3,15	3,47	3,51	2,36	2,65	2,72
HTU	33,22	29,59	26,11	35,46	34,25	29,15	31,75	28,82	28,49	42,28	37,74	36,76
EFICACIA RELATIVA	1,43	1,46	1,47	1,40	1,33	---	1,57	---	---	---	---	---

Grado de oxidación ϕ_2

CAUDAL DE GAS	G ₁			G ₂			G ₃			G ₄		
	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃
CAUDAL DE LIQUIDO												
NUGT	1,79	1,93	2,26	1,98	2,01	2,02	1,95	2,00	2,01	1,62	1,66	1,78
HTU	55,88	51,81	44,26	50,48	49,75	49,50	51,28	50,00	49,75	61,73	60,25	56,09
EFICACIA RELATIVA	1,06	1,04	1,05	1,24	1,14	---	1,28	---	---	---	---	---

Grado de oxidación ϕ_3

CAUDAL DE GAS	G ₁			G ₂			G ₃			G ₄		
	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃
CAUDAL DE LIQUIDO												
NUGT	1,62	1,66	1,78	1,50	1,61	1,87	1,52	1,72	1,94	---	---	---
HTU	61,80	60,39	56,12	66,67	62,19	53,42	65,70	58,14	51,52	---	---	---
EFICACIA RELATIVA	1,14	1,07	1,02	1,17	1,14	---	1,26	---	---	---	---	---

TABLA 5.5

Relleno: Anillos M-70
Grado de oxidación ϕ_1

CAUDAL DE GAS	G ₁			G ₂			G ₃			G ₄		
	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃
CAUDAL DE LIQUIDO												
NUGT	3,00	3,20	3,57	2,75	2,79	2,84	3,10	3,35	3,50	2,50	2,74	3,07
HTU	33,33	31,21	28,00	36,31	35,84	35,21	32,26	29,85	28,57	40,00	36,50	32,57
EFICACIA RELATIVA	1,42	1,38	1,37	1,36	1,27	---	1,55	---	---	---	---	---

Grado de oxidación ϕ_2

CAUDAL DE GAS	G ₁			G ₂			G ₃			G ₄		
	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃
CAUDAL DE LIQUIDO												
NUGT	1,90	2,13	2,09	1,85	2,10	2,10	1,87	1,88	2,08	1,75	1,90	2,05
HTU	52,60	47,04	47,78	54,14	47,71	47,57	53,56	53,53	48,08	57,14	52,63	48,78
EFICACIA RELATIVA	1,12	1,15	0,97	1,16	1,19	---	1,22	---	---	---	---	---

Grado de oxidación ϕ_3

CAUDAL DE GAS	G ₁			G ₂			G ₃			G ₄		
	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃
CAUDAL DE LIQUIDO												
NUGT	1,72	1,89	1,96	1,73	1,79	1,81	1,64	1,67	1,73	1,57	1,63	1,65
HTU	58,20	52,96	51,02	57,67	55,86	55,12	60,79	59,88	57,80	63,69	61,3	60,60
EFICACIA RELATIVA	1,21	1,22	1,12	1,35	1,27	---	1,36	---	---	---	---	---

5.4.- Coefficientes globales volumétricos

Pese a su indudable utilidad para expresar la eficacia global, la HTU ofrece ciertas dificultades en cuanto a la interpretación de resultados, por ser una magnitud directamente relacionada con el equilibrio.

Así, cuando aumenta el caudal del gas que se absorbe sobre una disolución se produce un aumento de la velocidad de absorción no reflejado en igual proporción por las condiciones de equilibrio entre las fases líquida y gaseosa. Por consiguiente, la variación experimental en la altura de la unidad de transferencia expresa simultáneamente el efecto de la variable modificada tanto en el equilibrio como en la cinética de la transferencia, por lo que su influencia sobre una y otra son difíciles de separar.

En cambio, los coeficientes de transferencia son independientes de las condiciones de equilibrio, por lo que esta interpretación es más rigurosa y sencilla.

La altura global de la unidad de transferencia, referida a la fase gaseosa, está relacionada con el coeficiente global por la ecuación:

$$HTU = \frac{G_M}{K_G a P_m} \quad (5.1)$$

donde:

G_M = Velocidad molar del gas (moles/dm² . min).

P_m = Presión parcial media del gas inerte (ata).

K_g = Coeficiente global referido a la fase gaseosa (moles/min. dm² . ata).

a = Superficie específica de relleno (dm²/dm³).

a partir de la cual resulta un coeficiente global volumétrico de transferencia de materia:

$$K_G a = \frac{G_M}{P_m \cdot HTU} \quad (5.2)$$

cuyo sentido está relacionado con las fuerzas impulsoras expresadas en términos de las presiones parciales potenciales, según se definieron en 3.5, es decir, como si entre ambas fases se transfiriese un único constituyente que diera lugar al cambio expresado por la relación estequiométrica (por cada tres moles absorbidos de NO_2 se desorbe uno de NO).

5.4.1.- *Variación de $K_g a$ con el caudal de líquido.* A fin de que la comparación entre los distintos rellenos utilizados sea, en lo posible, independiente del espesor de los anillos, se adoptó como criterio de analogía flúido-dinámica la siguiente modificación del número de Reynolds:

$$R_e = \frac{d_e V_L}{\nu \cdot \epsilon} \quad (5.3)$$

en la que:

ν = Viscosidad cinemática del gas (StK).

V_L = Velocidad lineal del gas referida a la sección total transversal de la columna (cm/sg).

ϵ = Porosidad del relleno.

d_r = Diámetro del relleno, igual a su altura (cm).

x = Espesor del relleno (cm).

d_e = Diámetro equivalente del relleno, dado por la expresión:

$$d_e = \sqrt{2(d_r^2 - x^2)} \quad (\text{cm}).$$

que aplicado a nuestro relleno, resulta para el Raschig compacto, $d_e = 0,703$ y para los de malla, $d_e = 0,707$.

La viscosidad cinemática de la mezcla gases nitrosos-aire se ha tomado de la bibliografía^{66, 67} y llevada a 25 °C según la ecuación de Brönz y Snur, se tiene:

$$\nu = 0,155 \text{ Stk}$$

La velocidad media de los gases se calculó a partir del balance de materia en los cuatro puntos de la columna dotados de toma de análisis.

Los resultados experimentales obtenidos para cada relleno con caudales de líquido y grados de oxidación iguales, se ajustan con bastante exactitud a una expresión del tipo:

$$K_G a = A \cdot R_e^{0,8} \quad (5.4)$$

donde el coeficiente A es función creciente del caudal de líquido y del grado de oxidación.

A su vez, la dependencia entre este coeficiente y el caudal de líquido puede expresarse mediante la ecuación:

$$A = b(Q_L/P_r)^{1/3} \quad (5.5)$$

donde Q_L es el caudal de líquido en dm^3/min y P_r es la perferia de relleno, en cm, calculada dividiendo la superficie total del relleno, en dm^2 , por la altura de columna en dm.

El coeficiente b de la ecuación precedente es función de la composición de los gases nitrosos.

Para su determinación se ensayaron distintas funciones de las concentraciones de los gases alimentados a la columna, encontrándose que es escasamente dependiente de la concentración de los óxidos inferiores, expresada como presión parcial del NO.

El mejor ajuste de los datos experimentales se obtuvo tomando este coeficiente proporcional a la presión parcial elevada al cuadrado del NO_2 , o bien, teniendo en cuenta el equilibrio instantáneo existente entre el NO_2 y el N_2O_4 , a la presión parcial del N_2O_4 :

$$b = C \cdot P_{\text{NO}_2}^2 \quad (5.6)$$

o bien:

$$b = (C/K_4) P_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

en la que K_4 es la constante de dimerización del NO_2

Con lo que resulta la siguiente ecuación general:

$$K_G a = C \cdot P_{\text{NO}_2}^2 \cdot Re^{0,8} (Q_L/P_r)^{1/3} \quad (5.7)$$

donde:

$K_G a$ = Coeficiente global volumétrico (moles/l.min.
ata.)

P_{NO_2} = Presión parcial del NO_2 a la entrada a la columna (ata).

Re = Número de Reynolds modificado.

Q_L = Caudal de líquido (l/min)

P_r = Perímetro de relleno (dm).

C = Constante de proporcionalidad.

En función de la luz de malla de los rellenos, C adopta los siguientes valores:

CLASE DE RELLENO	Raschig	M-160	M-120	M-100	M-70
C	0,892	1,340	1,664	1,334	1,420
Relación porcentual respecto al Raschig	100	150	186,5	149,5	159,2

De la comparación de los coeficientes de la ecuación general se deduce que para iguales condiciones operativas (incluso si los rellenos tuviesen la misma porosidad y espesor) la velocidad de transferencia cuando se emplean rellenos de malla es notablemente mayor que la que se obtendría con rellenos compactos, del 150 al 186% respecto a ésta en los rellenos estudiados. Como, además, los anillos de mallas metálicos tienen porosidades superiores al compacto, resulta una mejora adicional, tanto por ser mayor el Re a igualdad de caudales como por existir mayor volumen libre para la reoxidación en fase gaseosa del NO desorbido.

La ecuación obtenida pone de manifiesto la gran influencia que tiene la presión parcial de los óxidos superiores en la velocidad de absorción, puesto que, de una par-

TABLA 5.6

ENSAYO	R-111	R-121	R-131
Re	117,3	156,7	180,5
K_G a moles/l.min.ata	0,926	1,182	1,348
K_G a cal.Vs.Re	0,937	1,182	1,323
K_G a cal.Ec.Gen.	0,973	1,202	1,324

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G \text{ a} = 2,094 \cdot 10^{-2} \text{ Re}^{0,8}$$

ENSAYO	R-112	R-122	R-113
Re	117,0	156,1	116,8
K_G a moles/l.min.ata	1,017	1,287	1,140

Ecuación ajustada a Re y Q_L

$$K_G \text{ a} = 0,112 \text{ Re}^{0,8} (Q_L/pr)^{1/3}$$

TABLA 5.7

ENSAYO	R-211	R-221	R-231
Re	118,61	158,59	183,00
K_G a moles/l·min·ata	0,742	0,931	1,028
K_G a cal·Vs·Re	0,774	0,931	1,053
K_G a cal.Ec.Gen.	0,772	0,935	0,986

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G \text{ a} = 1,623 \cdot 10^{-2} \text{ Re}^{0,8}$$

ENSAYO	R-212	R-222	R-213
Re	118,15	158,04	117,88
K_G a moles/l·min·ata.	0,812	1,031	0,943

Ecuación ajustada a Re y Q_L/pr

$$K_G \text{ a} = 8,90 \cdot 10^{-2} \text{ Re}^{0,8} (Q_L/\text{pr})^{1/3}$$

TABLA 5.8

ENSAYO	R-311	R-321	R-331
Re	119,95	160,81	185,55
K_G a moles/l.min.ata	0,623	0,753	0,814
K_G a cal.Vs.Re	0,558	0,705	0,791
K_G a cal.Ec.Gen.	0,663	0,737	0,786

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G \text{ a} = 1,307 \cdot 10^{-2} \text{ Re}^{0,8}$$

ENSAYO	R-312	R-322	R-331
Re	119,47	160,33	119,18
K_G a moles/l.min.ata.	0,680	0,824	0,767

Ecuación ajustada a Re y Q_L/pr

$$K_G \text{ a} = 6,81 \cdot 10^{-2} \text{ Re}^{0,8} (Q_L/pr)^{1/3}$$

TABLA 5.9

ENSAYO	M-160-111	M-160-121	M-160-131	M-160-141
Re	89,67	120,14	138,24	163,36
K_G a moles/l.min.ata	1,195	1,473	1,862	1,889
K_G a cal.Vs.Re	1,175	1,485	1,661	1,898
K_G a cal.Ec.Gen.	1,205	1,457	1,613	1,790

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G a = 3,23 \cdot 10^{-2} Re^{0,8}$$

ENSAYO	M-160-112	M-160-122	M-160-132	M-160-142
Re	89,48	119,89	138,31	162,87
K_G a moles/l.min.ata	1,280	1,550	2,059	2,049
K_G a cal.Vs.Re	1,291	1,631	1,829	2,084
K_G a cal.Ec.Gen.	1,304	1,598	1,776	1,949

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G a = 3,60 \cdot 10^{-2} Re^{0,8}$$

ENSAYO	M-160-113	M-160-123	M-160-133	M-160-143
Re	89,32	119,63	137,97	162,52
K_G a moles/l.min.ata	1,533	1,634	2,450	2,222
K_G a cal.Vs.Re	1,475	1,864	2,089	2,382
K_G a cal.Ec.Gen.	1,499	1,826	2,038	2,233

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G a = 4,10 \cdot 10^{-2} Re^{0,8}$$

Ecuación ajustada a Re y Q_L/pr : $K_G a = 0,176 \cdot Re^{0,8} (Q_L/pr)^{1/3}$

TABLA 5.10

ENSAYO	M-160-211	M-160-211	M-160-231	M-160-241
Re	90,67	121,22	139,84	165,58
K_G a moles/l.min.ata	0,773	1,001	1,121	1,172
K_G a cal.Vs.Re	0,742	0,936	1,049	1,201
K_G a cal.Ec.Gen.	9,329	1,125	1,195	1,100

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G a = 2,11 \cdot 10^{-2} Re^{0,8}$$

ENSAYO	M-160-212	M-160-222	M-160-232	M-160-242
Re	90,53	120,96	139,57	165,00
K_G a moles/l.min.ata	0,822	1,064	1,162	1,250
K_G a cal.Vs.Re	0,815	1,028	1,162	1,318
K_G a cal.Ec.Gen.	1,038	1,246	1,327	1,213

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G a = 2,23 \cdot 10^{-2} Re^{0,8}$$

ENSAYO	M-160-212	M-160-223	M-160-233	M-160-243
Re	90,48	120,89	139,39	164,50
K_G a moles/l.min.ata	0,807	1,111	1,290	1,522
K_G a cal.Vs.Re	0,933	1,176	1,318	1,505
K_G a cal.Ec.Gen.	1,183	1,439	1,497	1,367

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G a = 2,24 \cdot 10^{-2} Re^{0,8}$$

Ecuación ajustada a Re y Q_L/pr : $K_G a = 0,110 \cdot Re^{0,8} (Q_L/pr)^{1/3}$

TABLA 5.11

ENSAYO	M-160-311	M-160-321	M-160-331
Re	91,31	122,12	140,56
K_G a moles/l.min.ata	0,775	0,950	1,311
K_G a cal.Vs.Re	0,798	1,000	1,127
K_G a cal.Ec.Gen.	0,802	0,890	0,945

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G a = 2,22 \cdot 10^{-2} Re^{0,8}$$

ENSAYO	M-160-312	M-160-322	M-160-332
Re	91,26	122,02	140,34
K_G a moles/l.min.ata	0,850	1,060	1,372
K_G a cal.Vs.Re	0,878	1,108	1,239
K_G a cal.Ec.Gen.	0,875	0,992	0,929

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G a = 2,43 \cdot 10^{-2} Re^{0,8}$$

ENSAYO	M-160-313	M-160-323	M-160-333
Re	91,15	121,95	140,25
K_G a moles/l.min.ata	0,857	1,109	1,522
K_G a cal.Vs.Re	1,004	1,267	1,417
K_G a cal.Ec.Gen.	1,0093	1,1204	1,188

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G a = 2,56 \cdot 10^{-2} Re^{0,8}$$

Ecuación ajustada a Re y Q_L/pr : $K_G a = 0,118 \cdot Re^{0,8} (Q_L/pr)^{1/3}$

TABLA 5.12

ENSAYO	M-120-111	M-120-121	M-120-131
Re	89,19	119,39	137,59
K_G a moles/l.min.ata	1,400	1,809	2,098
K_G a cal.Vs.Re	1,367	1,726	1,933
K_G a cal.Ec.Gen.	1,491	1,808	1,978

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G a = 3,94.10^{-2} Re^{0,8}$$

ENSAYO	M-120-112	M-120-122	M-120-132
Re	89,08	119,18	137,22
K_G a moles/l.min.	1,467	2,013	1,980
K_G a cal.Vs.Re	1,503	1,897	2,123
K_G a cal.Ec.Gen.	1,606	1,987	2,178

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G a = 4,07.10^{-2} Re^{0,8}$$

ENSAYO	M-120-113	M-120-123	M-120-133
Re	88,95	119,02	----
K_G a moles/l.min.ata	1,523	2,120	----
K_G a cal.Vs.Re	1,718	2,169	----
K_G a cal.Ec.Gen.	1,856	1,169	----

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G a = 4,39.10^{-2} Re^{0,8}$$

Ecuación ajustada a Re y Q_L/pr : $K_G a = 0,205.Re^{0,8} (Q_L/pr)^{1/3}$

TABLA 5.13

ENSAYO	M-120-211	M-120-221	M-120-231
Re	90,33	120,10	138,70
K_G a moles/l.min.ata	0,910	1,151	1,269
K_G a cal.Vs.Re	0,887	1,114	1,250
K_G a cal.Ec.Gen.	1,391	1,391	1,250

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G a = 2,47 \cdot 10^{-2} Re^{0,8}$$

ENSAYO	M-120-212	M-120-222	M-120-232
Re	90,26	120,38	138,25
K_G a moles/l.min.ata	0,988	1,189	1,363
K_G a cal.Vs.Re	0,976	1,228	1,373
K_G a cal.Ec.Gen.	1,270	1,541	1,635

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G a = 2,62 \cdot 10^{-2} Re^{0,8}$$

ENSAYO	M-120-213	M-120-223	M-120-233
Re	90,13	120,10	-----
K_G a moles/l.min.ata	1,163	1,384	-----
K_G a cal.Vs.Re	1,116	1,404	-----
K_G a cal.Ec.Gen.	1,474	1,738	-----

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G a = 3,07 \cdot 10^{-2} Re^{0,8}$$

Ecuación ajustada a Re y Q_L/pr : $K_G a = 0,132 \cdot Re^{0,8} (Q_L/pr)^{1/3}$

TABLA 5.14

ENSAYO	M-120-311	M-120-321	M-120-331
Re	90,33	121,92	140,33
K_G a moles/l.min.ata	0,870	1,296	1,658
K_G a cal.Vs.Re	1,047	1,321	1,478
K_G a cal.Ec.Gen.	0,987	1,101	1,172

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G a = 2,80 \cdot 10^{-2} Re^{0,8}$$

ENSAYO	M-120-312	M-120-322	M-120-332
Re	90,99	121,66	139,75
K_G a moles/l.min.ata	0,934	1,567	2,233
K_G a cal.Vs.Re	1,154	1,456	1,627
K_G a cal.Ec.Gen.	1,084	1,213	1,278

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G a = 3,43 \cdot 10^{-2} Re^{0,8}$$

ENSAYO	M-120-313	M-120-323	M-120-333
Re	90,85	121,69	-----
K_G a moles/l.min.ata	1,002	1,781	-----
K_G a cal.Vs.Re	1,319	1,667	-----
K_G a cal.Ec.Gen.	1,257	1,386	-----

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G a = 3,26 \cdot 10^{-2} Re^{0,8}$$

Ecuación ajustada a Re y Q_L/pr : $K_G a = 0,155 \cdot Re^{0,8} (Q_L/pr)^{1/3}$

TABLA 5.15

ENSAYO	M-100-111	M-100-121	M-100-131	M-100-141
Re	87,97	118,04	136,00	160,15
K_G a moles/l.min.ata	1,320	1,652	2,122	1,871
K_G a cal.Vs.Re	1,246	1,576	1,766	2,012
K_G a cal.Ec.Gen.	1,170	1,436	1,575	1,721

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G \text{ a} = 3,58.10^{-2} \text{ Re}^{0,8}$$

ENSAYO	M-100-112	M-100-122	M-100-132	M-100-142
Re	87,62	117,83	135,65	160,12
K_G a moles/l.min.ata	1,480	1,708	2,333	2,097
K_G a cal.Vs.Re	1,367	1,733	1,939	2,214
K_G a cal.Ec.Gen.	1,284	1,579	1,730	1,914

Ecuación ajustada a Re;

$$K_G \text{ a} = 3,92.10^{-2} \text{ Re}^{0,8}$$

ENSAYO	M-100-113	M-100-123	M-100-133	M-100-143
Re	87,43	117,59	135,60	159,74
K_G a moles/l.min.ata	1,552	1,694	2,363	2,138
K_G a cal.Vs.Re	1,562	1,980	2,219	2,530
K_G a cal.Ec.Gen.	1,467	1,743	1,980	2,201

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G \text{ a} = 4,11.10^{-2} \text{ Re}^{0,8}$$

Ecuación ajustada a Re y Q_L/pr : $K_G \text{ a} = 0,189. \text{Re}^{0,8} (Q_L/\text{pr})^{1/3}$

TABLA 5.16

ENSAYO	M-100-211	M-100-221	M-100-231	M-100-241
Re	89,70	119,82	138,15	160,12
K_G a moles/l.min.ata	0,786	1,157	1,308	1,280
K_G a cal.Vs.Re	0,767	0,967	1,084	1,22
K_G a cal.Ec.Gen.	0,909	1,118	1,084	1,075

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G a = 2,29.10^{-2} Re^{0,8}$$

ENSAYO	M-100-212	M-100-222	M-100-232	M-100-242
Re	89,56	119,01	137,92	159,93
K_G a moles/l.min.ata	0,798	1,174	1,348	1,310
K_G a cal.Vs.ata	0,844	1,063	1,191	1,341
K_G a cal.Ec.Gen.	0,930	1,224	1,307	1,1740

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G a = 2,33.10^{-2} Re^{0,8}$$

ENSAYO	M-100-213	M-100-223	M-100-232	M-100-243
Re	89,47	119,46	137,73	159,65
K_G a moles/l.min.ata	0,834	1,182	1,352	1,413
K_G a cal.Vs.ata	0,965	1,216	1,362	1,533
K_G a cal.Ec.Gen.	1,158	1,420	1,496	1,336

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G a = 2,42.10^{-2} Re^{0,8}$$

Ecuación ajustada a Re y Q_L/pr : $K_G a = 0,115.Re^{0,8} (Q_L/pr)^{1/3}$

TABLA 5.17

ENSAYO	M-100-311	M-100-321	M-100-331
Re	90,66	121,46	139,88
K_G a moles/l.min.ata	0,710	0,877	1,024
K_G a cal.Vs.Re	0,680	0,859	0,962
K_G a cal.Ec.Gen.	0,794	0,825	0,941

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G a = 1,88.10^{-2} Re^{0,8}$$

ENSAYO	M-100-312	M-100-322	M-100-332
Re	90,69	121,34	139,64
K_G a moles/l.min.ata	0,726	0,941	1,157
K_G a cal.Vs.Re	0,749	0,945	1,057
K_G a cal.Ec.Gen.	0,863	0,970	1,034

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G a = 2,05.10^{-2} Re^{0,8}$$

ENSAYO	M-100-313	M-100-323	M-100-333
Re	90,66	119,97	139,05
K_G a moles/l.min,ata	0,781	1,183	1,305
K_G a cal.Vs.Re	0,857	1,072	1,206
K_G a cal.Ec.Gen.	0,987	1,101	1,180

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G a = 2,27.10^{-2} Re^{0,8}$$

Ecuación ajustada a Re y Q_L/pr : $K_G a = 0,101.Re^{0,8} (Q_L/pr)^{1/3}$

TABLA 5.18

ENSAYO	M-70-111	M-70-121	M-70-131	M-70-141
Re	86,65	116,06	134,53	159,78
K_G a moles/l.min.ata	1,317	1,611	2,081	1,975
K_G a cal.Vs.Re	1,267	1,601	1,801	2,067
K_G a cal.Ec.Gen.	1,218	1,493	1,6625	1,860

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G a = 3,709.10^{-2} Re^{0,8}$$

ENSAYO	M-70-112	M-70-122	M-70-132	M-70-142
Re	86,28	115,91	133,69	159,05
K_G a moles/l.min.ata	1,405	1,630	2,250	2,167
K_G a cal.Vs.Re	1,591	2,015	2,259	2,610
K_G a cal.Ec.Gen.	1,528	1,878	2,070	2,330

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G a = 4,137.10^{-2} Re^{0,8}$$

ENSAYO	M-70-113	M-70-123	M-70-133	M-70-143
Re	86,15	115,78	133,56	159,93
K_G a moles/l.min.ata	1,551	1,658	2,352	2,427
K_G a cal.Vs.Re	1,591	2,015	2,259	2,610
K_G a cal.Ec.Gen.	1.528	1,878	2,070	2,330

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G a = 4,137.10^{-2} Re^{0,8}$$

Ecuación ajustada a Re y Q_L/pr : $K_G a = 0,195.Re^{0,8}(Q_L/pr)^{1/3}$

TABLA 5.19

ENSAYO	M-70-211	M-70-221	M-70-231	M-70-241
Re	88,20	117,93	136,10	161,02
K_G a moles/l.min.ata	0,834	1,080	1,256	1,385
K_G a cal.Vs.Re	0,828	1,044	1,171	1,340
K_G a cal.Ec.Gen.	0,975	1,671	1,269	1,1485

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G \text{ a} = 2,384.10^{-2} \text{ Re}^{0,8}$$

ENSAYO	M-70-212	M-70-222	M-70-232	M-70-242
Re	88,04	117,74	135,93	160,65
K_G a moles/l.min.ata	0,932	1,226	1,266	1,503
K_G a cal.Vs.Re	0,910	1,148	1,288	1,472
K_G a cal.Ec.Gen.	1,063	1,308	1,369	1,262

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G \text{ a} = 2,592.10^{-2} \text{ Re}^{0,8}$$

ENSAYO	M-70-213	M-70-223	M-70-233	M-70-243
Re	87,98	117,56	135,79	160,33
K_G a moles/l.min.ata	0,918	1,230	1,396	1,622
K_G a cal.Vs.Re	1,037	1,308	1,468	1,676
K_G a cal.Ec.Gen.	1,216	1,5148	1,5828	1,460

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G \text{ a} = 2,702.10^{-2} \text{ Re}^{0,8}$$

Ecuación ajustada a Re y Q_L/pr : $K_G \text{ a} = 0,125. \text{Re}^{0,8} (Q_L/pr)^{1/3}$

TABLA 5.20

ENSAYO	M-70-311	M-70-321	M-70-331
Re	89,13	119,53	137,98
K_G a moles/l.min.ata	0,753	1,014	1,106
K_G a cal.Vs.Re	0,725	0,917	1,028
K_G a cal.Ec.Gen.	0,834	0,912	0,973

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G \text{ a} = 2,140 \cdot 10^{-2} \text{ Re}^{0,8}$$

ENSAYO	M-70-312	M-70-322	M-70-332
Re	89,54	120,03	138,27
K_G a moles/l.min.ata	0,828	1,047	1,123
K_G a cal.Vs.Re	0,801	1,013	1,134
K_G a cal.Ec.Gen.	0,920	1,016	1,078

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G \text{ a} = 2,232 \cdot 10^{-2} \text{ Re}^{0,8}$$

ENSAYO	M-70-313	M-70-323	M-70-333
Re	89,77	120,48	138,51
K_G a moles/l.min.ata	0,859	1,061	1,163
K_G a cal.Vs.Re	0,919	1,163	1,300
K_G a cal.Ec.Gen.	1,055	1,336	1,244

Ecuación ajustada a Re:

$$K_G \text{ a} = 2,283 \cdot 10^{-2} \text{ Re}^{0,8}$$

Ecuación ajustada a Re y Q_L/pr : $K_G \text{ a} = 0,109 \cdot \text{Re}^{0,8} (Q_L/\text{pr})^{1/3}$

te, suponen mayor fuerza impulsora, y de otra, mayor coeficiente de transferencia.

5.5.- Influencia del relleno en el transcurso de la absorción.

El régimen predominante del contacto interfásico que se alcanza en las columnas de absorción rellenas de anillos está condicionado tanto a las características del relleno (especialmente a la luz de malla) como a las variables fluido-dinámicas de la operación.

Además, en la absorción de los gases nitrosos, la eficacia global depende de la contribución que puedan presentar a la transferencia de materia los distintos óxidos de nitrógeno existentes en el seno de la corriente gaseosa.

La absorción de los óxidos de nitrógeno tetravalente es la de mayor importancia en la base de las columnas de absorción, donde las presiones parciales de los óxidos de nitrógeno y su grado de oxidación son elevados. La absorción de los óxidos inferiores es la que predomina en la parte superior de las columnas de absorción industriales y determina la concentración de los gases residuales que abandonan el sistema.

En la zona intermedia participan unas y otras en proporciones que dependen del volumen libre de la columna y del caudal de los gases, que determinan el tiempo de residencia para la oxidación, así como de la agitación de la fase líquida que favorece la elución del óxido nítrico resultante de la hidrólisis de los óxidos superiores.

5.5.1.- Absorción de los óxidos superiores (N^{IV}). Del estudio de las concentraciones relativas de los compuestos de nitrógeno, así como de los equilibrios existentes entre ellos, puede deducirse que el flujo de los óxidos superiores a través de la doble película y de la interfase limita la velocidad de absorción cuando el grado de oxidación de la corriente gaseosa es elevado.

Así, pues, si se prescinde de otros constituyentes minoritarios en equilibrio, N_2O_3 y N_2O_5 , y de los gases que pudieran resultar de la presencia de vapor de agua en la fase gaseosa, NO_2H y NO_3H , la transferencia de los óxidos superiores a través de la película gaseosa hasta la interfase tendría lugar como NO_2 y N_2O_4 .

En este supuesto, la velocidad de transferencia desde el seno del gas hasta la interfase viene dada por la expresión:

$$- (d\bar{NO}_2/dt) = K_{g_{NO_2}} \cdot a(P_{NO_2} - P_{NO_2}^i) + K_{g_{N_2O_4}} \cdot a(P_{N_2O_4} - P_{N_2O_4}^i) \quad (5.8)$$

en la que el primer miembro representa el número de moles transferidos por unidad de tiempo, expresados como NO_2 equivalente, es decir, como si el total del N_2O_4 se encontrase disociado.

$K_{g_{NO_2}} \cdot a$ = Coeficiente individual volumétrico de transferencia del NO_2 .

$K_{g_{N_2O_4}} \cdot a$ = Coeficiente individual volumétrico de transferencia del N_2O_4 .

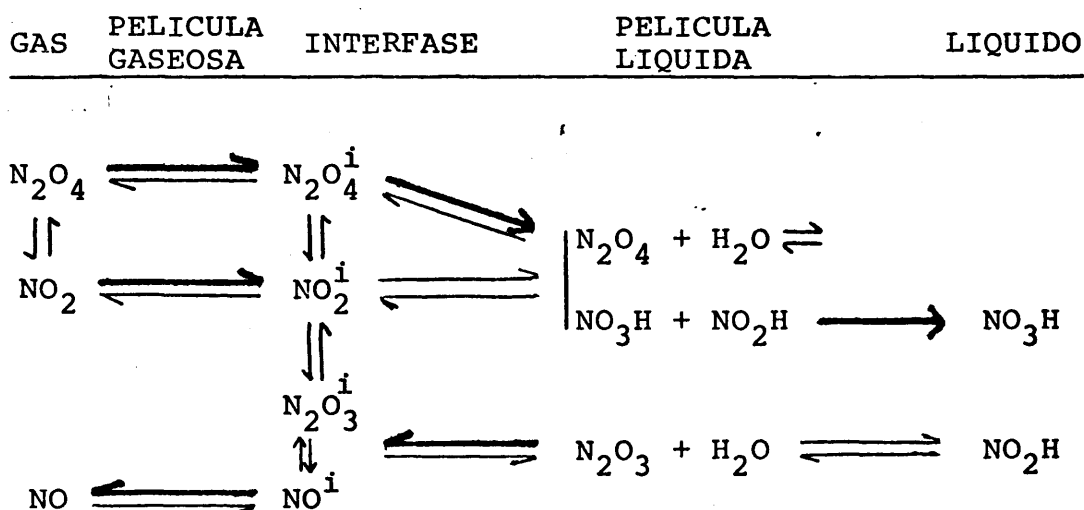
P = Presión parcial, referida al constituyente que indica el subíndice, en el seno del gas o en la interfase.

Si se tiene en cuenta el equilibrio existente entre el peróxido de nitrógeno y su dímero, resulta:

$$\begin{aligned}
 - (d\overline{\text{NO}}_2/dt) &= K_{g\text{NO}_2} \cdot a(P_{\text{NO}_2} - P_{\text{NO}_2}^i) + \\
 &2 K_{g\text{N}_2\text{O}_4} \cdot a \cdot K_4 (P_{\text{NO}_2}^2 - P_{\text{NO}_2}^{i2}) \quad (5.9)
 \end{aligned}$$

El N_2O_4 , mucho más soluble que el NO_2 , se disuelve y difunde en la película líquida y experimenta una reacción de hidrólisis, dando como productos el NO_3H , junto con NO_2H y N_2O_3 . Estos últimos se difunden a través del líquido hacia la fase gaseosa.

Así, pues, la transferencia de los óxidos superiores desde la interfase al seno del líquido tiene lugar mayoritariamente como N_2O_4 , y es suma de los procesos difusivos y de la reacción de hidrólisis.



En el esquema se ha resaltado con trazo más grueso el sentido en que se desplazan las reacciones, en la hipótesis que se está considerando.

De esta manera, la transferencia del tetróxido de dinitrógeno desde la interfase hasta el seno del líquido - viene dada por la ecuación:

$$- (d\bar{NO}_2/dt) = 2 K l_{N_2O_4} \cdot a \cdot E (C_{N_2O_4}^i - C_{N_2O_4}^o) \dots (5.10)$$

en la que el efecto de la reacción química queda expresado en el término E, factor de aumento -"enhancement factor"- definido por Danckwerts⁶⁸ como la razón entre la cantidad de gas absorbido en el líquido reactante, en un tiempo dado, y la cantidad que se habría absorbido en el mismo período caso de no existir la reacción química entre el absorbato y la disolución absorbente.

En el caso de una reacción rápida de primer orden, los modelos de la película líquida de Whitman^{69,70,71,72}, así como los de renovación superficial de Toor y Marchello⁷³ y de Danckwerts⁷⁴ coinciden en el valor del factor de aumento:

$$E = \frac{\sqrt{D_{N_2O_4} \cdot K_H}}{K l_{N_2O_4}} \dots (5.11)$$

Este factor de aumento, debido a la existencia de una reacción rápida de primer orden y en condiciones prácticas de no reversibilidad, es igual a la raíz cuadrada del módulo de Thiele, en cuya deducción se ha considerado que

la concentración del N_2O_4 en el seno de la fase líquida es nula por cuanto la reacción se completa antes de alcanzar su límite sobre el relleno⁶⁹.

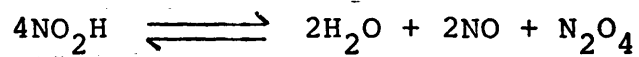
Al sustituir el factor de aumento por el valor deducido, una vez eliminada la concentración del seno de la fase líquida, resulta:

$$- (dNO_2/dt) = 2 \sqrt{D_{N_2O_4} \cdot K_H} \cdot C_{N_2O_4}^i \quad (5.12)$$

Si se tiene en cuenta la relación existente entre la concentración en la fase líquida y la correspondiente a la fase gaseosa, dada por la ley de Henry, así como el equilibrio existente entre el tetróxido y el peróxido de dinitrógeno, queda:

$$- (dNO_2/dt) = 2 \sqrt{D_{N_2O_4} \cdot K_H} \cdot K_4 \cdot P_{NO_2}^i \quad (5.13)$$

En relación a los productos de la reacción de hidrólisis puede admitirse⁷⁵ que el equilibrio:



se alcanza en todos los puntos del líquido. En consecuencia, la velocidad de la reacción de hidrólisis es la que limita cinéticamente la descomposición del ácido nitroso formado.

Aplicando la condición de continuidad a la transferencia de los óxidos superiores:

$$\left(\frac{d^N \text{NO}_2}{dt}\right)_{\text{global}} = \left(\frac{d^N \text{NO}_2}{dt}\right)_g \rightarrow i = \left(\frac{d^N \text{NO}_2}{dt}\right)_i \rightarrow l \quad (5.14)$$

Los coeficientes globales volumétricos de transferencia de materia se han calculado a partir de los datos experimentales de la altura de la unidad de transferencia, obtenidos por Lladó en la absorción de amoníaco en agua, empleando el mismo tipo de relleno y en las mismas condiciones de operación que los aquí empleados, según la expresión:

$$K_{G_{\text{NH}_3}} \cdot a = \frac{G_M/S}{P \cdot \text{HTU}_{\text{NH}_3}} \quad (5.15)$$

donde:

$K_G \cdot a$ = Coeficiente global volumétrico referido a la fase gaseosa, (moles/l.min.ata).

G_M = Caudal molar de gas (moles/min).

S = Sección de columna (dm^2).

HTU_{NH_3} = Altura de la unidad de transferencia (dm).

Igualmente, se compararon estos valores utilizando la ecuación propuesta por Costa y Mijarra⁷⁶ para los anillos Raschig continuos.

En los casos estudiados, el coeficiente individual volumétrico tiene por término medio el valor del 3% inferior al del coeficiente global, con una desviación respecto a este valor del 2%.

Así pues, tomando $kg_{\text{NH}_3} \cdot a = 0,97 \text{ Kg}_{\text{NH}_3} \cdot a$, se reduce el error que supone considerar que la única resistencia se debe a la película gaseosa.

El paso de los coeficientes individuales de amoníaco a la del NO_2 y del N_2O_4 se efectuó teniendo en cuenta la proporcionalidad existente entre los citados coeficientes y la raíz cuadrada de los respectivos coeficientes de difusión, cuando las restantes condiciones del sistema y de la operación son iguales:

$$K_{g_{\text{NO}_2}} \cdot a = K_{g_{\text{NH}_3}} \cdot a \sqrt{D_{\text{NO}_2}/D_{\text{NH}_3}} \quad (5.16)$$

$$K_{g_{\text{N}_2\text{O}_4}} \cdot a = K_{g_{\text{NH}_3}} \cdot a \sqrt{D_{\text{N}_2\text{O}_4}/D_{\text{NH}_3}} \quad (5.17)$$

5.5.2.- *Determinación de la velocidad de absorción.* Para el cálculo de la velocidad de absorción, se ha planteado el balance de materia de la corriente gaseosa, en función del caudal de gas a la entrada de la columna y de las presiones parciales del NO_2 , N_2O_4 y NO determinadas por análisis en 4 puntos de la columna.

El número de moles de óxidos de nitrógeno (considerados totalmente disociados) viene dado por:

$$N_{\text{NO}_x} = \frac{G_{V_o} (P_{\text{NO}_x})}{\left(1 + \frac{P_{\text{NO}}}{2} + P_{\text{NO}_2} + 3P_{\text{N}_2\text{O}_4}\right) RT} \quad (5.18)$$

Asimismo, el número de moles de NO_2 (considerado disociado en su totalidad) resulta:

$$N_{\text{NO}_x} = \frac{G_{V_o} (P_{\text{NO}_2} + 2P_{\text{N}_2\text{O}_4})}{\left(1 + \frac{P_{\text{NO}}}{2} + P_{\text{NO}_2} + 3P_{\text{N}_2\text{O}_4}\right) RT} \quad (5.19)$$

donde:

N_{NO_x} = Número de moles de óxidos de nitrógeno totalmente disociados que atraviesan una determinada sección de la columna en la unidad de tiempo, (moles/min).

G_{V_o} = Caudal volumétrico de aire a la entrada del sistema (litros/min).

P_{NO_x} = Presión parcial del total de los óxidos (ata).

P_{NO_2} = Presión parcial del NO_2 (ata).

P_{NO} = Presión parcial del NO (ata).

$P_{N_2O_4}$ = Presión parcial del N_2O_4 (ata).

El volumen de la columna viene expresado en función de la altura de relleno tomada desde la base, como:

$$V = S \cdot h \quad (5.20)$$

donde:

V = Volumen de columna (dm^3).

S = Sección de la columna vacía (dm^2).

h = Altura en dm.

Teniendo en cuenta las unidades en que están expresados los distintos términos, resulta:

$$\frac{\Delta N_{NO_x}}{\Delta V} = \text{Velocidad global de absorción, (moles de } NO_x \text{ absorbidos/min} \cdot dm^3 \text{ de columna)} \quad (5.21)$$

$$\frac{\Delta NO_2}{\Delta V} = \text{Velocidad de absorción de los óxidos de nitrógeno IV, (moles de } NO_2 + 2N_2O_4 \text{ absorbidos/min} \cdot dm^3 \text{ de columna)} \quad (5.22)$$

Si bien en presencia de oxígeno, además de la disminución de la concentración de NO_2 como consecuencia de la hidrólisis hay un aumento debido a la oxidación del NO a NO_2 , por lo cual la determinación de la velocidad de absorción de estos constituyentes no puede efectuarse a partir del balance de materia.

Conocida la velocidad global de absorción y las respectivas presiones parciales del NO_2 y N_2O_4 en el seno de la corriente gaseosa, si se sustituyen los coeficientes volumétricos de transferencia por los valores obtenidos en las expresiones anteriores, resulta:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\overline{\text{NO}_2}}{dt} \right)_{\text{global}} &= K_{g\text{NO}_2} \cdot a \cdot (P_{\text{NO}_2} - P_{\text{NO}_2 i}) + \\ &+ 2K_{g\text{N}_2\text{O}_4} \cdot a \cdot K_4 \cdot (P_{\text{NO}_2}^2 - P_{\text{NO}_2 i}^2) \end{aligned}$$

cuyos términos se han agrupado, para mayor simplicidad, en la forma:

$$A = B(P_{\text{NO}_2} - P_{\text{NO}_2 i}) + C(P_{\text{NO}_2}^2 - P_{\text{NO}_2 i}^2) \quad (5.23)$$

Resuelta la ecuación se obtienen las presiones parciales que ejercen cada uno de los constituyentes en la interfase gaseosa:

$$P_{\text{NO}_2 i} = \frac{-8 \pm \sqrt{B^2 + 4C(-A + B P_{\text{NO}_2} + C P_{\text{NO}_2}^2)}}{2C} \quad (5.24)$$

Evidentemente, la solución sólo tiene consistencia para el signo positivo.

De forma análoga, al sustituir la velocidad de transferencia desde la interfase al líquido, por el valor obtenido experimentalmente, se tiene:

$$\left(\frac{d_{\text{NO}_2}}{dt}\right)_{\text{global}} = 2a \cdot H_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot \sqrt{K_H \cdot D_{\text{N}_2\text{O}_4}} \cdot K_4 P_{\text{NO}_2}^2 i$$

Agrupando las constantes queda expresada esta ecuación en la forma más sencilla:

$$A = 2a \cdot F P_{\text{NO}_2}^2 i \quad (5.25)$$

Según la bibliografía ^{77, 78}, puede admitirse - que cuando el grado de oxidación es elevado, la transferencia de materia tiene lugar en su totalidad de acuerdo con el mecanismo descrito, es decir, los únicos óxidos de nitrógeno que se transfieren son los de valencia IV.

De acuerdo con esto, una vez sustituida la presión parcial del NO_2 en la interfase, de despeja el área interfacial afectiva⁷⁹:

$$a = \frac{A}{2f} \left[\frac{2C}{-B + \sqrt{B^2 - 4C(-A + B P_{\text{NO}_2} + C P_{\text{NO}_2}^2)^2}} \right]^2 \quad (5.27)$$

Finalmente, caben dos hipótesis extremas:

- a.- Considerar que la absorción transcurre de acuerdo con la estequiometría expresada por la ecuación global -por cada tres moles de NO_2 absorbidos se desorbe uno de NO -.
- b.- Considerar únicamente la transferencia de los óxidos superiores del gas al líquido, sin tener en cuenta la desorción del NO formado en la hidrólisis.

De la primera hipótesis resultan concentraciones de óxidos superiores en la interfase que harían necesaria un área efectiva varias veces superior a la total del relleno, para que se alcance la velocidad de transferencia determinada experimentalmente.

Por otra parte, el volumen libre de la columna resulta insuficiente para que por reoxidación en fase gaseosa del NO desorbido se alcancen a lo largo de la columna las presiones parciales determinadas por análisis.

La segunda de las hipótesis consideradas es más viable de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos; supone, no obstante, una sobresaturación de la fase líquida en el NO producto de la hidrólisis.

La solución real es intermedia entre las dos consideradas y en ella juega un importante papel la reoxidación de los óxidos inferiores resultantes de la reacción de hidrólisis.

5.5.3.- *Procedimiento de cálculo.*- El cálculo de las características del relleno se efectuó según el procedimiento siguiente:

a.- Cálculo de los coeficientes individuales de la película gaseosa para cada relleno, mediante las ecuaciones 5.15, 5.16 y 5.17, en función de los caudales de gas y de líquido.

b.- Balance de materia y determinación de la velocidad de transferencia en cada uno de los ensayos efectuados, de acuerdo con las ecuaciones 5.18, 5.19, 5.20 y 5.21.

c.- Determinación del área interfacial efectiva alcanzada con cada relleno en función de los caudales de gas y de líquido, y de los coeficientes individuales del N_2O_4 referidos a la película líquida. Para ello se supuso que toda la transferencia de materia tiene lugar según el modelo anteriormente descrito de transferencia de óxidos superiores (Ec. 5.27) en los casos experimentales más favorables -gases del mayor grado de oxidación estudiado (ϕ_1) y balance de materia en el primer tramo de la columna-.

El producto del área de película efectiva por unidad de volumen de columna para el coeficiente de transferencia deducido del modelo de Danckwerts es igual al coeficiente individual volumétrico del N_2O_4 , ($K_L a_{N_2O_4}$) de la película líquida.

d.- Determinación de participación de los óxidos inferiores en la transferencia. Una vez calculados los respectivos coeficientes individuales de óxidos superiores, se procedió al cálculo de la velocidad de absorción de éstos, comparándose los resultados con la velocidad global de absorción determinada experimentalmente.

5.5.4.- Interpretación de resultados. Los coeficientes individuales de transferencia de los óxidos de nitrógeno IV referidos a la película gaseosa son proporcionales a la potencia 0,8 del número de Reynolds y a la raíz cúbica del cociente del caudal de líquido por el perímetro de relleno, según las ecuaciones:

$$Kg \text{ a } NO_2 = A Re^{0,8} (Q_L/P_r)^{1/3}$$

$$Kg \text{ a } N_2O_4 = B Re^{0,8} (Q_L/P_r)^{1/3}$$

Las constantes de proporcionalidad, A y B, cuando el caudal de líquido, Q_L , se expresa en dm^3/min y el perímetro de relleno, P_r , en dm , son los siguientes:

RELLENO	A	B
Raschig	1,29	1,08
M-160	1,97	1,70
M-120	1,91	1,60
M-70	1,66	1,34

Así, pues, desde el punto de vista de la transferencia a través de la película gaseosa y a igualdad en las restantes variables, la utilización de rellenos de malla M-160 supone una transferencia del 153 o del 157% respecto a la obtenida con anillos Raschig continuos.

No obstante, la ventaja más apreciable se encuentra en la transferencia a través de la película líquida, ya que en el caso considerado -absorción con reacción rápida

TABLA 5.21

Coeficientes individuales volumétricos

SERIE	$K_g a_{NO_2}$	$K_g a_{N_2O_4}$	$K_L a_{N_2O_4}$	Area ef. dm^2/dm^3
moles/litro.min.ata				
R-G ₁ L ₁	12,38	10,37	6,21	9,95
R-G ₂ L ₁	13,09	10,94	8,31	13,32
R-G ₃ L ₁	13,58	11,36	9,29	14,89
M-160 G ₂ L ₁	17,73	14,82	25,06	40,16
M-160 G ₂ L ₂	20,02	16,74	31,03	49,73
M-160 G ₂ L ₃	20,26	16,96	38,73	62,07
M-160 G ₃ L ₁	18,82	15,74	37,52	60,13
M-160 G ₃ L ₂	19,18	16,05	28,92	46,35
M-160 G ₃ L ₃	22,48	18,82	32,84	52,60
M-160 G ₄ L ₁	21,86	18,30	23,44	37,56
M-160 G ₄ L ₂	24,91	20,58	31,52	50,51
M-120 G ₂ L ₁	18,63	14,08	34,40	55,13
M-120 G ₂ L ₂	18,90	15,81	40,41	64,76
M-120 G ₂ L ₃	20,75	17,36	39,49	63,29
M-120 G ₃ L ₁	17,47	14,61	58,94	94,46
M-120 G ₃ L ₂	19,97	16,70	51,05	81,81
M-70 G ₂ L ₁	13,71	11,47	27,34	43,81
M-70 G ₂ L ₂	14,91	12,48	32,55	52,16
M-70 G ₂ L ₃	15,74	13,18	36,27	58,13
M-70 G ₃ L ₁	15,90	13,30	11,84	18,97
M-70 G ₃ L ₂	17,15	14,35	18,78	30,10
M-70 G ₃ L ₃	17,79	15,25	19,41	31,11
M-70 G ₄ L ₁	15,73	13,15	15,62	25,04
M-70 G ₄ L ₂	17,52	14,67	24,29	38,93
M-70 G ₄ L ₃	18,22	15,25	36,24	58,08

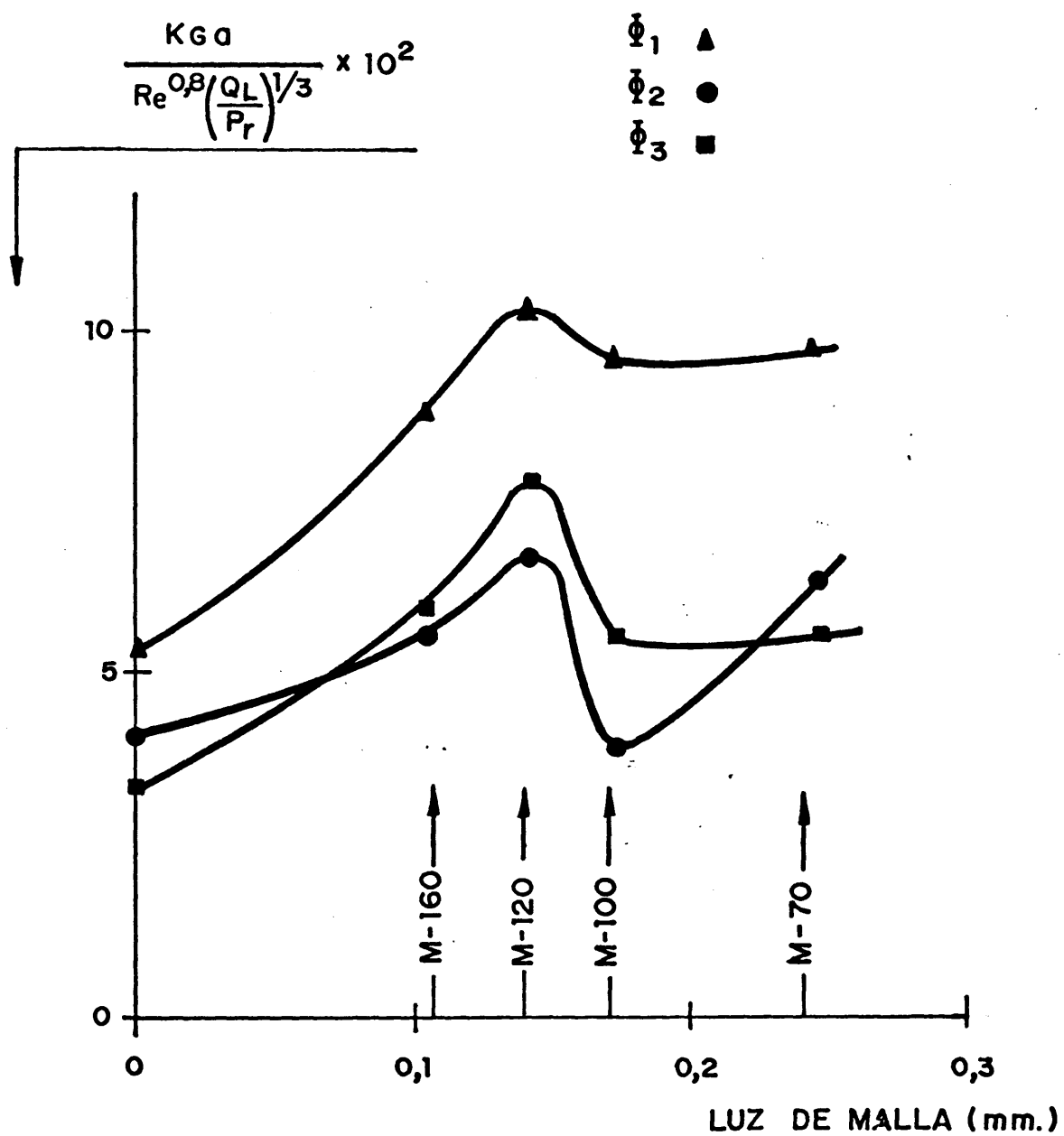


Fig.5.23.- Variación de los coeficientes globales volumétricos con la luz de malla.

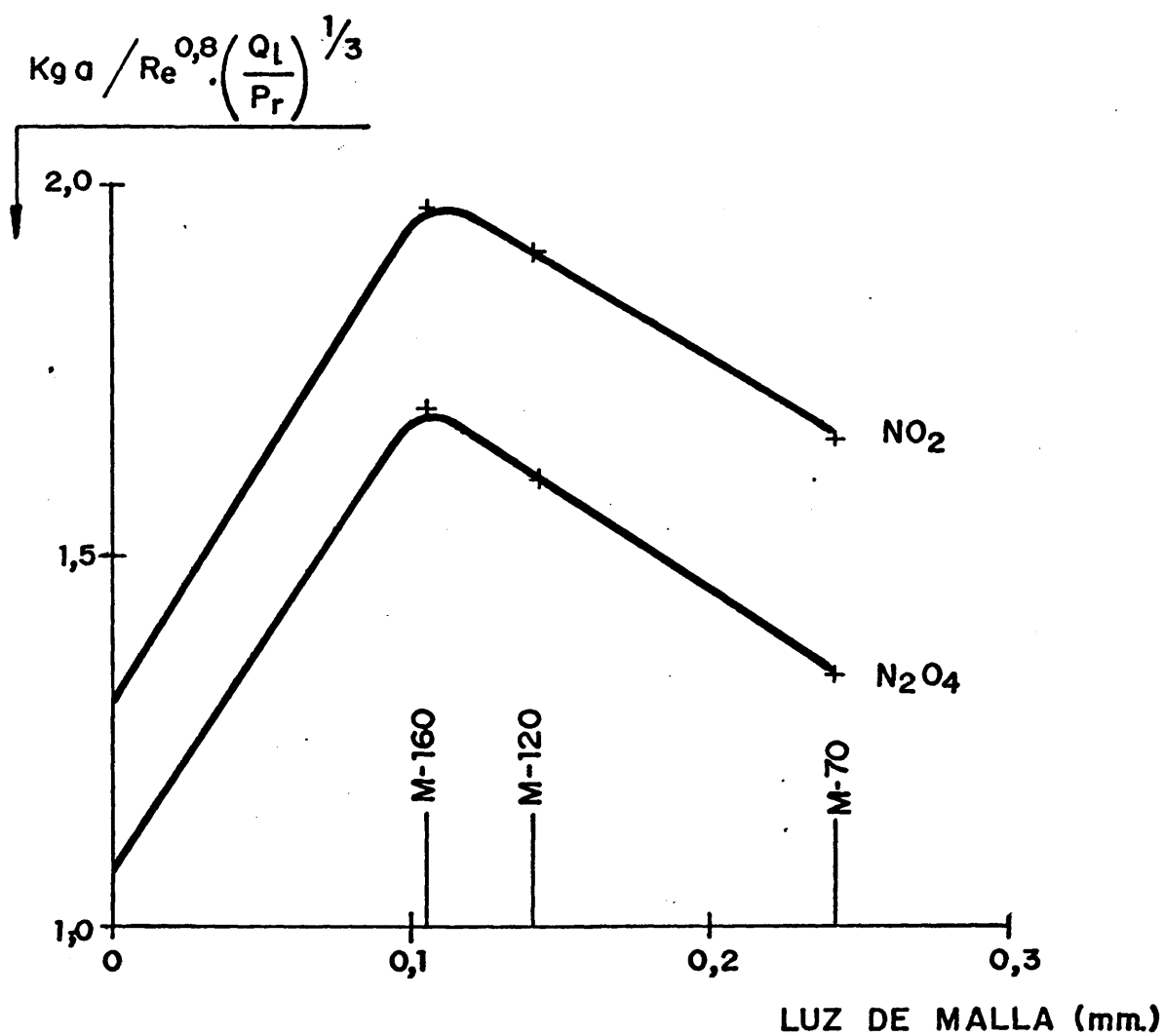


Fig.5.24.- Variación de los coeficientes individuales de la película gaseosa con la luz de malla.

de primer orden- los coeficientes volumétricos con rellenos de malla alcanzan en ocasiones valores del 600% respecto a los del relleno compacto.

De hecho, en la absorción con reacción química rápida, puede admitirse que toda la superficie mojada se comporta de modo efectivo.

Una primera justificación de los elevados coeficientes de la película líquida se encuentra en las superiores características de humectación por efectos capilares de los rellenos de malla respecto a los clásicos. Sin embargo, esta propiedad no resulta suficiente para explicar tan notable ventaja, ya que el área efectiva supera en algunos casos al área total del relleno. Por lo tanto, ha de pensarse, además, en otro tipo de interacción líquido-gas tendente a modificar el área de la película líquida.

La confirmación de estos fenómenos se encontró por la comparación de las áreas interfaciales efectivas con las pérdidas de carga originadas por la circulación del gas a través de la columna, en términos de $(1-\epsilon/\epsilon^3)V_L^2$, cap. IV y tomando el caudal de líquido como parámetro.

En la gráfica 5.25 se puede apreciar que el área efectiva aumenta con el caudal de líquido y disminuye con el caudal de gas hasta un valor mínimo, a partir del cual aumenta súbitamente.

Este aumento súbito del área efectiva va acompañado de una variación de la función que relaciona las películas del gas, lo que, a su vez, coincide con la aparición de interacciones gas-líquido.

En esta misma línea cabe señalar que el relleno en que aparecen altas interacciones que preceden al punto

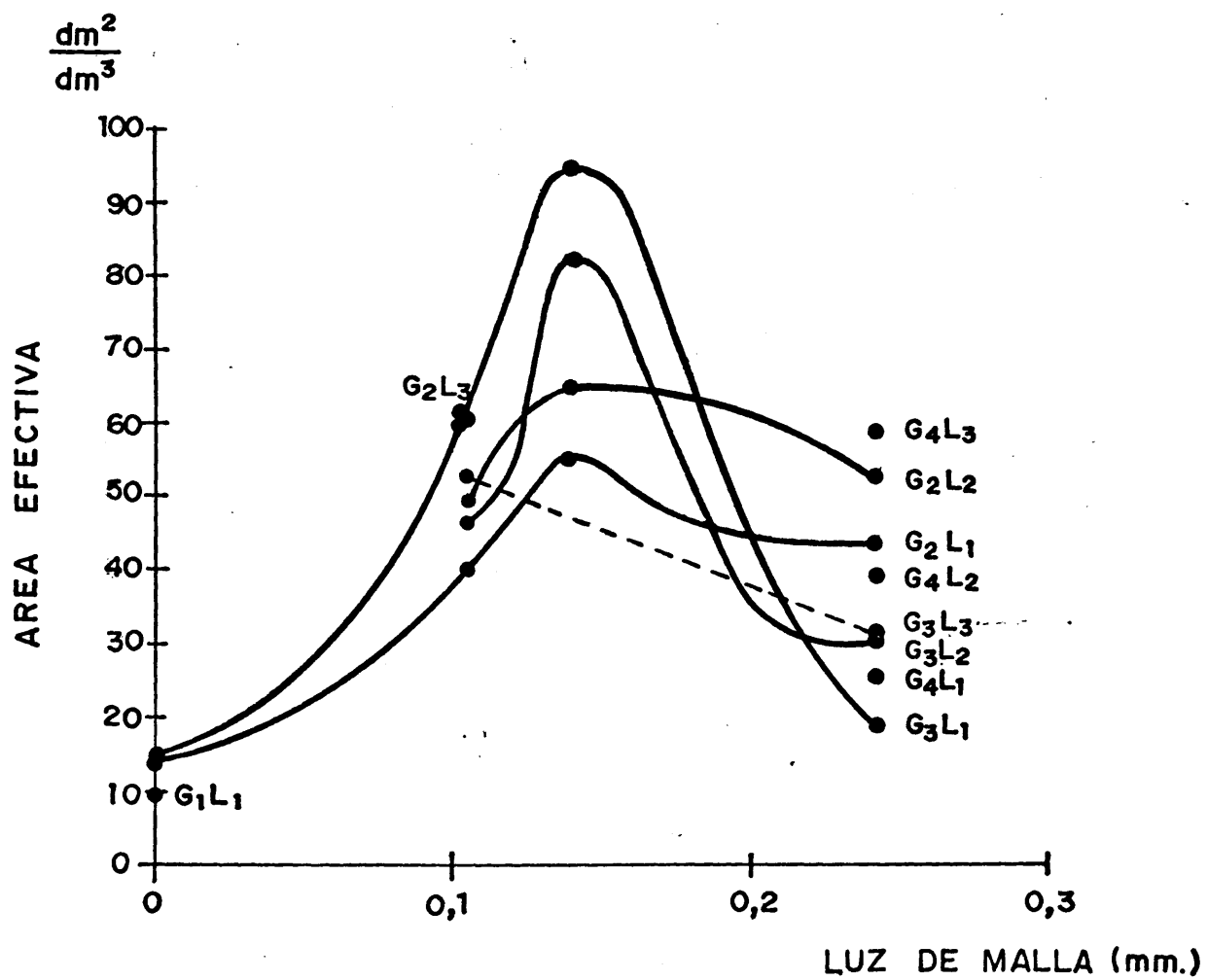


Fig.5.25.- Area efectiva de la película líquida frente a la luz de malla.

de carga, valores más bajos de $(1-\epsilon/\epsilon^3)V_L^2$, es también el que presenta áreas efectivas más altas respecto a la película líquida, (M-120), que, sin embargo, no es el más eficaz en relación a la película gaseosa.

Por ello, puede descartarse el arrastre de gotas de líquido por la corriente gaseosa, que conducirían simultáneamente a coeficientes de transferencia más altos en la película gaseosa, y queda únicamente como justificación la percolación del gas a través de la película, que requeriría gran velocidad lineal del gas para vencer la barrera que suponen las tensiones interfaciales, o más probablemente, la formación de ondulaciones muy acusadas en la película líquida, a caudales ligeramente superiores al punto de carga o arrastre.

En la comparación de las velocidades globales de absorción y las correspondientes a los óxidos superiores se comprueba la extensión de la hipótesis formulada para los gases de grados de oxidación más elevados a todas las composiciones estudiadas; así, pues, el NO_2 y N_2O_4 son prácticamente los únicos constituyentes que participan en la transferencia de materia, en tanto la contribución del NO es minoritaria.

Asimismo, se han podido comprobar en el transcurso de la presente investigación una indudable e importante participación de la fase líquida en la reoxidación del NO formado en la hidrólisis, observándose conversiones de NO a NO_2 superiores a lo que cabía esperar del volumen libre gaseoso disponible en la columna.

Esto ha dado pie a la iniciación de un trabajo experimental tendente a estudiar la influencia de la fase líquida en la oxidación del NO y las implicaciones que puedan tener estos fenómenos desde el punto de vista del diseño industrial.

C A P I T U L O V I

APLICACION INDUSTRIAL DE LOS RELLENOS DE MALLA EN
LA ABSORCION DE GASES NITROSOS

1.- APLICACION INDUSTRIAL DE LOS RELLENOS DE MALLA EN LA ABSORCION DE GASES NITROSOS

En la utilización a escala industrial de los rellenos de malla aquí estudiados, ha de tenerse en cuenta su escasa resistencia al aplastamiento que le impide soportar el peso del relleno junto con el debido a la retención dinámica en una columna de grandes dimensiones.

No obstante, se puede subsanar este inconveniente si se interponen los rellenos de malla entre los platos perforados que se suelen emplear actualmente en las columnas de absorción para la producción de ácido nítrico.

Se ha comprobado que tanto las pérdidas de carga como la reducción del volumen libre a que darían lugar los cuerpos de relleno son comparativamente bajos.

Como contrapartida al coste de su instalación y al aumento del coste de funcionamiento motivado por las pérdidas de carga a través del relleno, se obtienen las siguientes ventajas:

1.- Aumento del área efectiva de la película líquida.

La relación entre el área interfacial de una columna de platos perforados y una del mismo volumen rellena de anillos Raschig clásicos, viene a ser de $3/2$.

Supuesto se mantengan las relaciones obtenidas a escala de laboratorio entre las superficies efectivas de los anillos de malla y los compactos, que va de 2 a 6, según condiciones operativas, el área efectiva de transferencia de la columna de platos perforados quedaría multiplicada por un factor comprendido entre 2,3 y 5 al intercalarse

el relleno de malla.

El aumento del área efectiva de la película líquida tiene especial significado en la absorción del NO_2 ó N_2O_4 desde la interfase al líquido, que, como se ha indicado anteriormente, va acompañada de una reacción rápida de pseudo-primer orden, y, por consiguiente, favorecida con el aumento del área interfacial y de la energía de agitación.

Al propio tiempo, se mejora la velocidad de transferencia del NO_2H desde la fase gaseosa a la líquida, en proporción al aumento del área efectiva de la película líquida.

Como se recordará, la transferencia del NO_2H -formado en reacción homogénea gaseosa- a la fase líquida tiene lugar en proporciones apreciables en los últimos tramos de la columna, y condiciona en gran medida la concentración de los gases residuales que abandonan el sistema de absorción.

2.- Mejora en la transferencia a través de la película gaseosa.

Los coeficientes volumétricos de transferencia a través de la película gaseosa, aún sin alcanzar valores tan elevados como los de la película líquida, son también sensiblemente superiores a los obtenidos con rellenos compactos.

A igualdad de condiciones operativas, están comprendidos entre el 129% (para el relleno M-70) y el 153% (para el M-160) con relación al coeficiente de transferencia de los rellenos Raschig clásicos.

No se dispone de datos relativos a platos perforados, aunque no resulta aventurado suponer que los coeficientes de transferencia a través de la película gaseosa en los rellenos de malla y en los platos sean del mismo orden de

magnitud, por lo que sumados supondrían el doble de aquellos.

3.- Mejora en la velocidad de oxidación los óxidos de nitrógeno II.

Las ventajas que comporta la utilización de los rellenos de malla resultan limitados por la necesidad de disponer de un volumen libre suficiente para la reoxidación de los óxidos de nitrógeno II, formados en las reacciones entre los compuestos de nitrógeno IV y el agua.

En este sentido, se ha observado que la presencia de fase líquida en contacto con el medio gaseoso en que transcurre la oxidación puede llegar a tener una marcada influencia.

Una parte considerable de la reacción de oxidación puede tener lugar en fase líquida, en la que -según la bibliografía- la constante de velocidad de reacción es unas 600 veces mayor que en fase gaseosa.

Las peculiares características del relleno en relación a la película líquida controlante de la absorción de oxígeno contribuyen a la renovación del oxígeno consumido en la oxidación.

Existe, también, el hecho comprobado industrialmente del aumento de la velocidad de oxidación del nitrógeno II, cuando una corriente de gases nitrosos se pone en contacto con ácido nítrico en equilibrio. Así, en las zonas de renovación deficiente de líquido, los rellenos de malla retienen -merced a su capacidad de humectación por efectos capilares- una película líquida que en transcurso del tiempo deja de ser efectiva en la transferencia, por alcanzar la concentración de equilibrio, pero que tiene cierto efecto catalítico en la oxidación.

Estas zonas deficientemente irrigadas se comportan de modo semejante a los sectores del plato Kulmman en los que los gases nitrosos pasan a través de ácido nítrico estancado. Con ello, aparte de complicarse su diseño y construcción, se prescinde de una sexta parte del plato en cuanto a la transferencia de materia, que ha de quedar compensada por el aumento en la velocidad de oxidación.

La modificación del flujo gaseoso provocada por los cuerpos de relleno, que no es apreciable a escala de laboratorio, tiene, sin embargo, gran importancia en las columnas de dimensiones industriales.

Como se ha indicado anteriormente, la reacción de oxidación de los óxidos de nitrógeno II a nitrógeno IV es una reacción de tercer orden y en consecuencia, la aproximación al modelo ideal de flujo en "pistón" es especialmente favorable, según se puede apreciar en un ejemplo basado en una columna de absorción de las siguientes características:

Producción: 185 Tm/día (como NO_3H).

Concentración del ácido: 60% en peso.

Diámetro: 3 m.

Altura: 22 m.

Presión de funcionamiento: 7 Kg/cm^2 .

Espaciado entre platos: 1 m.

Velocidad lineal del gas: 1 m/sg.

Superficie de refrigeración: 200 m^2 .

(por circulación del ácido a través de cambiadores exteriores).

Número de Schmidt para los gases nitrosos a 35 °C y 7 Kg/cm^2 , referido al NO , es igual a:

$$\text{Sc}_{\text{NO}} = 0,96$$

Número de Reynolds es el espacio libre entre platos:

$$Re = 2,26 \cdot 10^5$$

Según el modelo de dispersión de Levenspiel-Bischoff la intensidad de dispersión viene dada gráficamente en función del Re y Sc, para fluidos que circulan por tubos.

$$\text{Intensidad de dispersión} = D/u \cdot dt = 0,2$$

El módulo de dispersión -producto de la intensidad de dispersión por el factor geométrico (L/d)- para diámetro de columna d=3m y espaciado de platos L=1, es igual a:

$$\text{Módulo de dispersión} = D/u \cdot l = 0,6$$

A partir del cual se obtiene, gráficamente, la relación entre el volumen libre necesario, V, y el teórico con flujo en pistón, V_p , en función de la conversión alcanzada:

Conversión (%)	70	80	90
V/V_p	1,7	2	2,5

Cuando se interponen anillos Raschig de paredes delgadas y tamaño nominal dh=10 cm, el Reynolds adquiere el valor:

$$Re = \frac{u \cdot d_p}{\nu} = \frac{\sqrt{2} \, dh \cdot u}{\nu} = 1,06 \cdot 10^4$$

Procediendo de modo análogo al caso anterior, se

tiene gráficamente:

$$De/u.dp = 0,70$$

Con $\epsilon \approx 0,95$ para rellenos de malla y $dp=\sqrt{2} dh$,
se tiene:

$$\text{Intensidad de dispersión} = D/u.dp = 0,75$$

$$\text{Módulo de dispersión} = D/u.L = 0,1$$

A partir del cual resulta:

Conversión (%)	70	80	90
V/V_r	1,48	1,67	2,0

En consecuencia, la ventaja que supone intercalar estos rellenos, desde el punto de vista de la dispersión - del flujo en la reacción de oxidación en fase gaseosa, depen de de la conversión, siendo posible en el caso analizado reducir el volumen libre de columna en el 100%, conservándose la conversión.

Bajo otro punto de vista, la interposición de los rellenos, manteniendo las dimensiones de la columna, equivale a un aumento de la efectividad del volumen libre.

De la expresión empírica⁸¹

$$V = \frac{22}{p^2} + \frac{8,7}{p^3} \frac{T}{K_1 x_0} \left(\frac{R-0,97}{1-R} \right)$$

en la que:

V = Volumen de columna por unidad de producción
($\text{m}^3/\text{Tm.día}$).

p = Presión (Kg/cm^2).

T = Temperatura ($^{\circ}\text{K}$).

x_0 = Concentración molar de ácido (moles/litro).

K_1 = Constante de equilibrio del sistema
 $\text{NO}_2 - \text{NO}_3\text{H} - \text{NO} - \text{H}_2\text{O}$ (Kg/cm^2)⁻¹

R = Rendimiento.

Se puede deducir el rendimiento de la absorción en función del volumen equivalente de una columna de platos.

En el ejemplo considerado, $V = 0,84 \text{ m}^3/\text{Tm.día}$. Si se duplica su efectividad (supuesto se mantengan las restantes condiciones), el rendimiento aumenta en un 0,9%, lo que permitiría amortizar el relleno en algo más de un año. Pero, sobre todo, disminuye la concentración de los gases emitidos desde 700 ppm a 200 ppm, con lo que sería innecesario cualquier tipo de depuración posterior.

4.- Estimación Económica.

En la estimación de los costes de instalación de las columnas de absorción se ha considerado magnitud crítica el volumen libre necesario para la oxidación del NO eluido. No se han tenido en cuenta, sin embargo, los restantes factores derivados de la utilización de los rellenos de malla, (aumento del área efectiva y de los coeficientes de transferencia) a pesar de que proporcionan ventajas adicionales.

La disminución del volumen libre se efectuó por

reducción de la altura, manteniéndose el mismo diámetro que en la columna adoptada como referencia, a fin de conservar la semejanza entre ellas.

Las inversiones previstas para la instalación de referencia (columna de 15 m \varnothing , 22 m de altura, 22 platos perforados, acero inoxidable 18-2-2) son las siguientes:

Carcasa	=	10,8	MM	de	ptas.
Platos perforados	=	1,3	"	"	"
Resto de la instalación	=	15,6	"	"	"
<hr/>					
INVERSION TOTAL	=	27.7	MM	de	ptas.

Este capital inmovilizado comprende también las tuberías, la instrumentación, la cimentación, la supervisión y el montaje. No se ha incluido el sistema de refrigeración.

Igualmente, para la columna de relleno y platos (3 m \varnothing , 17 m de altura, 17 platos perforados, acero inoxidable 18-2-2):

Carcasa	=	7	MM	de	ptas.
Platos perforados	=	0,86	MM	de	ptas.
Relleno	=	1,6	MM	de	ptas.
Resto de la instalación	=	10,40	MM	de	ptas.
<hr/>					
INVERSION TOTAL	=	19,86	MM	de	ptas.

Así, pues, el capital inmovilizado necesario en este segundo caso es un 72% del anterior.

En resumen, las respectivas características funcionales e inversiones previstas para la instalación usual

de referencia y la que resulta utilizando el relleno de malla, son las que siguen⁸²:

	<u>Columna de platos (re- ferencia)</u>	<u>Columna de relleno y platos</u>
<u>Características funcionales</u>		
. Diámetro, m,	3	3
. Altura, m,	22	17
. Platos, n°,	22	17
. Relleno, anillos de malla, m ³	--	--
. Material de construcción	inox.18-8-2	inox.18-8-2
<u>Inversiones, MM ptas.</u>		
. Carcasa	10,8	7,0
. Platos	1,3	0,9
. Relleno	--	1,6
. Resto de la instalación	15,6	12,5
TOTAL ...	27,7	22,0

Es decir, al instalar el relleno de anillos de malla entre platos, la inversión prevista se reduce en un 20% aproximadamente, con la consiguiente repercusión en los costes fijos (amortización, entretenimiento, impuestos y seguros). Y esto, sin tener en cuenta los beneficios -"intangibles", dado el estado de indefinición del proyecto- debidos al mejor rendimiento global por la mayor superficie de contacto entre las fases. Por último, en las estimaciones anteriores interesa resaltar que, dentro del margen de previsión, se han adoptado siempre los valores menos favorables.

C A P I T U L O V I I

CONCLUSIONES

C O N C L U S I O N E S

Como consecuencia de la experimentación efectuada así como de las correspondientes expresiones matemáticas deducidas, podemos sentar las siguientes conclusiones originales:

1^a.- Con relleno de anillos de malla, la pérdida de carga que experimentan los gases al atravesar la columna se ajusta a una expresión del tipo de la de Burke y Pummer, pero con dos términos de corrección, que son función de la rugosidad del relleno -cociente entre el diámetro del hilo y la luz de malla-, y de la velocidad de mojado -cociente entre el caudal de líquido y el contorno del relleno-. Tales variables, por tanto, determinan también los puntos de carga e inundación.

2^a.- En la absorción de óxidos de nitrógeno para obtener ácido nítrico en columnas de relleno, los anillos Raschig de malla proporcionan una mejor eficacia global que los anillos Raschig clásicos de paredes continuas, en iguales condiciones operativas.

3^a.- Entre las mallas ensayadas, el aumento de eficacia global con respecto al anillo continuo presenta siempre un máximo para el relleno de nominado M-120 (0,14 mm de luz de malla), llegando en el mejor de los casos hasta un 190%.

4^a.- Los coeficientes globales volumétricos de transferencia, referidos a las presiones parciales potenciales, según se ha definido en la -

presente MEMORIA, son función de la presión parcial de los óxidos superiores y responden a la siguiente ecuación general:

$$K_G a = C \cdot P_{NO_2}^2 \cdot Re^{0,8} (Q_L/Pr)^{1/3}$$

en la que:

$K_G a$ = Coeficiente global volumétrico de transferencia (moles/litro. min.ata).

P_{NO_2} = Presión parcial del NO_2 (ata).

Re = Número de Reynolds.

Q_L = Caudal de líquido (l/min).

Pr = Perímetro de relleno (dm).

De acuerdo con los respectivos valores del coeficiente C , la velocidad de transferencia con los anillos de malla es del 150 al 186% respecto a la del Raschig compacto, en iguales condiciones operativas.

5ª.- En cambio, los coeficientes individuales volumétricos de los óxidos superiores, NO_2 y N_2O_4 , son independientes de la concentración de gases nitrosos, dentro de los límites ensayados.

Los resultados experimentales se ajustan con bastante exactitud a las ecuaciones siguientes:

$$K_g a_{NO_2} = A Re^{0,8} (Pr/Q_L)^{1/3}$$

$$K_g a_{N_2O_4} = B Re^{0,8} (Pr/Q_L)^{1/3}$$

Al comparar las constantes de proporcionalidad, A y B, para los anillos clásicos y los de malla, la velocidad de transferencia a través de la película gaseosa es máxima cuando se emplea el relleno M-160, cuyos valores relativos respecto al Raschig resultan ser del 153%, según la constante A, y del 157%, según la constante B.

6^a.- La ventaja principal de los rellenos de malla es el aumento del área efectiva de la película líquida que, en el caso considerado -absorción con reacción química rápida de primer orden-, supone de 2 a 6 veces la del relleno clásico.

7^a.- El área efectiva de la película líquida aumenta con el caudal de líquido y disminuye con el de gas, hasta las inmediaciones del punto de carga en que experimenta un gran aumento súbito.

8^a.- Tal discontinuidad en las proximidades del punto de carga pone de manifiesto interacciones gas-líquido que tienden a aumentar el área y son consecuencia de la rápida aparición de un régimen de contacto singular, cuya explicación es doble: Por un lado, la continua ruptura y reposición de la película líquida, es decir, formación de burbujas a través de la malla -lo que en investigaciones precedentes se ha designado como régimen de burbujeo-, y, por otro, la presencia de ondulaciones en la superficie de la película líquida al deslizarse sobre la malla.

9^a.- Los óxidos de nitrógeno IV, dentro del entorno experimental ensayado, son los únicos que contribuyen de forma apreciable a la transferencia de materia en la absorción de gases nitrosos.

Asimismo, los óxidos inferiores resultantes de la reacción de hidrólisis se desorben en escasa proporción, quedando en la fase líquida como NO_2H , parte del cual se oxida en ella a NO_3H .

10^a. - La interposición de rellenos de malla en el espacio existente entre los platos de las columnas de absorción usuales en la industria puede suponer reducciones apreciables en el capital inmovilizado, pues, se necesita menos espacio libre para la oxidación. Pero es que, además, se mejoran los rendimientos de absorción de los vapores nitrosos, lo que puede paliar o eliminar los posibles efectos contaminantes de los gases de co
la.

11^a. - Igualmente, las escasas pérdidas de carga que presentan los rellenos de malla permiten su fácil empleo para replantear columnas de platos de instalaciones ya funcionamiento, al no afectar de forma sensible a los sistemas de impulsión de gases.

RECOMENDACIONES

El desarrollo experimental que se recoge en la presente MEMORIA aconseja considerar los siguientes extremos:

a.- Estudiar el efecto de la fase líquida en la oxidación de los compuestos de nitrógeno II. Este es el objetivo del trabajo doctoral de D. Luis F. Adrados, actualmente en curso en los laboratorios de Química Industrial.

b.- Estudiar la descomposición del ácido nítrico con NO -reacción con velocidad global contraria a la aquí considerada- para la obtención de N_2O_4 concentrado apto para su licuación. Persigue este fin el trabajo doctoral iniciado en los laboratorios de Química Industrial por D. Michael Suárez, en 1974.

c.- Continuar la investigación iniciada, introduciendo como variable la concentración del ácido nítrico.

d.- Estudiar a mayor escala el efecto de los rellenos en la dispersión del flujo y su influencia en la oxidación de los gases nitrosos.

e.- Contribuir a la bibliografía del ácido nítrico con el estudio del sistema $NO_3H - H_2O - O_2$, que no hemos hallado.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- FENSKE, M.R., LAWROSWSKI, S. y TOMBER, C.O. "RelLENos helicoidales", *Ind. Eng. Chem.* 29, 957 (1937).
- 2.- FENSKE, M.R., LAWROSWSKI, S. y TOMBER, C.O. "RelLENos helicoidales", *Ind. Eng. Chem.* 30, 297 (1938).
- 3.- WILLIAMS, J.A., PRATT, H.R.C., DELL, F.R. y JONES, D.A. "Características del relleno 'spraypak'", *Trans. Inst. Chem. Engrs.* 34, 17 (1956).
- 4.- STEDMAN, D.F. "RelLENos de malla", *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.* 33, 153 (1937).
- 5.- McMAHON, H.O., "Nuevos relLENos en destilación", *Ind. Eng. Chem.* 39, 712 (1947).
- 6.- BRAGG, L.B., "Datos de diseño del relleno de Stedman", *Ind. Eng. Chem.* 45, 1676 (1955).
- 7.- MORTON, J. "Estudio sobre el relleno de Stedman", *Trans. Inst. Chem. Eng.* 29, 240 (1951).
- 8.- FORSYTHE, W.L. y col., "Características del relleno de McMahon en destilación de aire", *Ind. Eng. Chem.* 45, 714 (1947).
- 9.- FISHER, A.W. y BOWER, R.J., "Estudio sobre el relleno de McMahon", *Chem. Eng. Progress.* 45, 358 (1949).
- 10.- VIAN, A y SEGURA, A., "Los relLENos de malla en la rectificación de mezclas binarias". Tesis doctoral de A.S. Universidad de Madrid, (1959).
- 11.- VIAN, A y LLADO, J., "Comportamiento de los anillos de malla en las columnas de absorción". Tesis doctoral de J. LL., Universidad de Madrid (1962).

- 12.- VIAN, A. y BRUSI, J.M., "Rellenos de anillos de malla en la extracción pulsante". Tesis doctoral de J.M.B., Universidad Complutense de Madrid (1971).
- 13.- SAWISTOWSKI, H., "Influencia de la transferencia de materia inducida por el efecto de Marangoni sobre la magnitud del área interfacial y el rendimiento del equipo en transferencia de materia", Chem. Ind. Tech., 45(8), 1114 (1973).
- 14.- NORMAN, W.S. y BINNS, D.T., "Características de humectación de los rellenos", Trans. Inst. Chem. Eng., 38, 294 (1960).
- 15.- VERHOEK, F.H. y DANIELS, F., "Absorción de gases nitrosos", J. Am. Chem. Soc., 53, 1250 (1931).
- 16.- SMITH, J.H. y DANIELS, F., "Absorción de gases nitrosos", J. Am. Chem. Soc., 69, 1735 (1947).
- 17.- BRÖNTZ, W. y SCHNUR, F., "Cálculos de la transferencia de materia en la absorción de óxidos de nitrógeno para la obtención de ácido nítrico", Chem. Eng. ny Sce., 8, 177 (1958).
- 18.- TAYLOR, G.B., "Presión de vapor de las disoluciones acuosas de ácido nítrico", Ind. Eng. Chem., 17, 633 (1925).
- 19.- FORSYTHE, W.R. y GIAUQUE, W.F., "Entropías del ácido nítrico. Capacidades caloríficas. Energías libre y de rotación", J. Am. Chem. Soc., 65, 2479 (1943).
- 20.- GIAUQUE, W.F. y KEMP, J.D., "Propiedades termodinámicas del NO_2 y N_2O_4 . Presiones de vapor. Equilibrios". J. Chem. Phys., 6, 40 (1938).
- 21.- CHAMBERS, F.S. y SHERWOOD, T.K., "Absorción de dióxido de nitrógeno por disoluciones acuosas", Ind. Eng. Chem., 29, 1415 (1937).

- 22.- TERESCHENKO, L., PANOV, V.P. y POZIN, M.E., "Equilibrio entre óxidos de nitrógeno y disoluciones de ácido nítrico", *Zh. Prikl. Khim.*, 41(4), 702 (1968), 44(11), 2377 (1971) y 45, 2, 241 (1972).
- 23.- THEOBALD, H., "Medidas para el equilibrio entre óxidos de nitrógeno y disoluciones de ácido nítrico", *Chem. Ing. Techn.*, 40, 767 (1968).
- 24.- HOFTYZER, P.J. y KWANTEN, F.J.G., Nonhebe, G. Editor, "Gas purification processes for air pollution control", 2^a ed., Newnes-Butterworths, Londres, 1972.
- 25.- BILLET, R., "La absorción de óxidos de nitrógeno", *Brit. Chem. Eng. and Proc. Tech.*, 17(9), 707, 1972 y nota corrigiendo errores en el número siguiente.
- 26.- BEATTIE, J.R. y BELL, S.W., "tetróxido de dinitrógeno", *J. Chem. Soc.*, 1681 (1947).
- 27.- WAYNE, L.G. y JOST, D.M., "Cinética de la reacción rápida entre NO, NO₂ y H₂O", *J. Chem. Phys.*, 19, 41 (1951).
- 28.- WALDORF, D.M. y BABB, A.L., "Equilibrio entre NO, NO₂, H₂O y NO₂H en fase vapor", *J. Chem. Phys.*, 39, 432 (1963) y 40, 1165 (1964).
- 29.- SCHMID, G. y BAEHR, G., "Velocidad de formación del ácido nitroso a partir de óxido nítrico y de ácido nítrico concentrado", *Zh. Physik. Chem.*, 41, 8, 1964.
- 30.- ASHMORE, P.G. y TYLER, B.J., "Formación y propiedades termodinámicas del ácido nitroso", *J. Chem. Soc.*, 1017 (1961).
- 31.- ABEL, E., SCHMIDD, H. y STEIN, M., "Determinación espectral del equilibrio entre NO, NO₂ y NO₃H", *Zh. Elektrochem.*, 36, 692 (1930).
- 32.- ABEL, E. y col., "Absorción de gases nitrosos", *Zh. Phys. Chem.*, 148, 337 (1930).

- 33.- DEMBIGH, K.G. y PRINCE, A.J., "Cinética de la absorción de gases nitrosos en disoluciones acuosas de ácido nítrico", *J. Chem. Soc.*, 79 (1947).
- 34.- CAUDLE, P.G. y DEMBIGH, K.G., "Cinética de la absorción de NO_2 en agua y disoluciones acuosas", *Trans. Faraday. Soc.*, 49, 39 (1953).
- 35.- PETER, M.S., ROSS, C.P. y KLEIM, J.E., "Mecanismos controlantes en la absorción en agua de óxidos de nitrógeno", *A. I. Ch. E. J.*, 1 (1), 105 (1955).
- 36.- WENDEL, M.M. y PIGFORD, R.L., "Cinética de la absorción del tetróxido de dinitrógeno en agua", *A. I. Ch. E. J.*, 4 (3), 249 (1958).
- 37.- CARBERRY, J.J., "Algunas notas sobre el equilibrio y cinética en el sistema óxidos de nitrógeno-agua", *Chem. Eng. Sc.*, 9 (4), 189 (1959).
- 38.- KOVAL, E.J. y PETERS, M.S., "Reacciones del dióxido de nitrógeno acuoso", *Ind. Eng. Chem.*, 52, 1011 (1960).
- 39.- ANDREW, S.P.S., y HANSON, D., "La dinámica de la absorción de gases nitrosos", *Chem. Engng. Sc.*, 14, 105 (1961).
- 40.- HOFTYZER, P.J. y KWANTEN, F.J.G., *op. cit.*
- 41.- DEKKER, W.A., SNOECK, E y KRAMER, H., "Velocidad de absorción del NO_2 en agua", *Chem. Engng. Sc.*, 11, 61 (1959).
- 42.- SNOECK, E., BLIND, M.P.P. y KRAMER, H., "Absorción de N_2O_4 en eyector laminar", *Chem. Eng. Sci.*, 14, 115 (1961).
- 43.- CHEDIN, J.A., "Descripción cuantitativa de disoluciones de ácido nítrico en agua", *J. Chemie Physique.*, 49, 109 (1952).

- 44.- GRAY, P., *Chemical of dinitrogen tetroxide*", Royal Institute of Chemical. Londres (1958).
- 45.- BODENTEIN, M., "Oxidación de óxido nítrico", *Helv. Chim. Acta.* 18, 743 (1935).
- 46.- MORRISON, M.E., RINKER, R.C. y CORCORAN, W.H., "Mecanismos y velocidad de la oxidación en fase gaseosa de óxido nítrico a concentraciones de p.p.m.", *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 5, 175 (1966).
- 47.- ASHMORE, P.G., BURNETT, M.G. y TYLER, B.J., "Reacción entre óxido nítrico y oxígeno", *Trans. Faraday Soc.*, 58, 685 (1962).
- 48.- DEMBIGH, K.G. y TURNER, D., "Chemical Reactor Theory" 2^a ed. Cambridge University Press. (1971).
- 49.- HALL, P.G. y GREY, J.D., "Estudio de la reacción entre óxido nítrico y oxígeno", *Trans. Faraday Soc.*, 63, 655 (1967).
- 50.- TREACY, J. y DANIELS, F., "Efecto del vapor de agua en la reacción de oxidación del NO". *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2033 (1955).
- 51.- AZPIZTARTE, J.L. y MARZO, L., "Nomogramas para el cálculo de la oxidación del óxido nítrico", *Hidrox. Proc.*, pág. 107, Feb. 1971.
- 52.- CHASSIGNOLE, J., "Procedimiento para la fabricación de ácido nítrico", *Ind. Chem.*, 49, 133 (1962).
- 53.- PROGREVNAYA, V.L., USOV, A.P. y VARANOV, A.V., "Oxidación de óxido nítrico en fase líquida", *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Tekhnol.*, 15 (11), 1677 (1972).
- 54.- BAMARI, E.B., "Acido nítrico por el proceso Kuhlmann". *Ind. Chemist.*, 40 (5), 233 (1964).

- 55.- KING, R.W. y FIELDING, J.C., "Método gráfico de diseño para torres de absorción de ácido nítrico", *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, 38, 71 (1960).
- 56.- HESKY, H., "Instalación de una sola torre de baja presión para la obtención de ácido nítrico", *Chemie. Ing. Techn.*, 33 (1), 27 (1961).
- 57.- TONIOLO, C., *Resumen del trabajo original en Gmelin Handbuch der Anorgan Chemie*, s-829, Verlag Chemie GmbH. Weinheim (1955).
- 58.- BRAUER, G., "Química Inorgánica Preparativa", Ed. *Reverté* (1958).
- 59.- NOYES, W.A., "Obtención de óxido nítrico a partir de nitrito sódico", *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 2170 (1925).
- 60.- DIXON, J.K., "Espectro de absorción del NO_2 entre 4.000 y 7.000 Å", *J. Chem. Phys.*, 8, 157 (1940).
- 61.- STEESE, C.M. y WHITAKER, A.G., "Espectros de los óxidos de nitrógeno. Coeficientes de extinción", *J. Chem. Phys.*, 24, 780 (1955).
- 62.- HALL, P.G. y BLACET, B., "Espectros separados de la mezcla NO_2 - N_2O_4 ", *J. Chem. Phys.*, 20, 1745 (1952).
- 63.- WHITAKER, A.G., "Espectros de absorción de los óxidos de nitrógeno", *J. Chem. Phys.*, 24, 780 (1956).
- 64.- HOLMES, H.H. y DANIELS, F., "Espectro V-U de los óxidos de nitrógeno", *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 630 (1934).
- 65.- RAO, C.N., "Espectroscopía ultravioleta-visible". *Alhambra* (1970).
- 66.- HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHISICS, 52 ed. *The Chemical Rubber Co.*, Cleveland, Ohio (1971).

- 67.- BRÖNTZ, W. y SCHNUR, F., *op. cit.*
- 68.- DANCKWERTS, P.V., "Gas-liquid reactions". McGraw-Hill Book, comp (1970).
- 69.- DE VAAL, K.J. y BEEK, W.J., "Comparación entre absorción química rápida de primer orden y absorción física en una columna de relleno", *Chem. Eng. Sci.*, 22, 585 (1967).
- 70.- ASTARITA, G., "Mass transfer with chemical reactions", Elsevier Publishing Co., Amsterdam, Londres, N. Y. (1967).
- 71.- VALENTIN, F.H.H., "Absorption in gas-liquid dispersions", Spon Ltd., Londres (1967).
- 72.- NORMAN, W.S., "Absorption, destillation and cooling towers", Longmans, Londres (1961).
- 73.- TOOR, M.L. y MARCHELLO, J.M., "Transferencia de materia a través de la película líquida", *Ind. Eng. Chem. (Fund.)*, 2, 8 (1963).
- 74.- DANKWERTS, P.V., "Absorción de gas acompañada de reacción de primer orden. Concentración de productos, elevación de temperatura y agotamiento de reactivos", *Chem. Eng. Sci.*, 22, 472 (1967).
- 75.- ASHMORE, P.G. y TYLER, B.J., "Formación y propiedades termodinámicas del NO_2H ", *J. Chem. Soc.*, 1017 (1961).
- 76.- COSTA NOVELLA, E. y MIJARRA MUÑOZ, J., "Transferencia de materia en gases". Tesis doctoral de J.M.M. Universidad Complutense. Madrid (1972).
- 77.- ATROSHENKO, V.I., "Absorción de óxidos de nitrógeno en columna de platos-tamiz", *Z. Pr. Klím.*, 38 (12), 2619 (1965).

- 78.- ANDREW, S.P.S. y HANSON, D., *op. cit.*
- 79.- KOLEV, N.N., "Cálculo de la superficie efectiva en rellenos de anillos Raschig", *Verfahrenstechnik* 4 (11), 29 (1970).
- 80.- LEVENSPIEL, O., "Ingeniería de las reacciones químicas", Reverte (1974).
- 81.- KWANTEN, F.J.G. y HUISKAMP, J. (Nonhebel, G. editor), "Gas purification processes for air pollutions".
- 82.- VIAN, A., "El pronóstico económico en Química Industrial", 3^a ed. Alhambra (1975).